Ueber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf die Nitrobenzaldehyde.

Ueber die Einwirkung von Natriumaetylat auf o-Nitrobenzalchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Karl Haas

aus Freudenstadt.

AGAD
LUDOWA
BIBL.

Tübingen 1911

Buchdruckerei von H. Kirschmer.

Von der Fakultät angenommen am 3. Dezember 1910.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547023_0082

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Privatdozent Dr. A. Kliegl

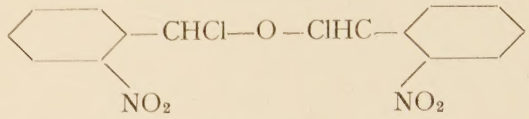
auf dessen Veranlassuug ich diese Arbeit unternahm, für die vielfache Anregung und liebenswürdige Unterstützung mit Rat und Tat bei derselben, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für das mir jederzeit entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen herzlichst zu danken.

Das erste aromatische Homologe des Dichlordimethyläthers, den α,α'-Dichlor-2,2'-dinitrodibenzyläther



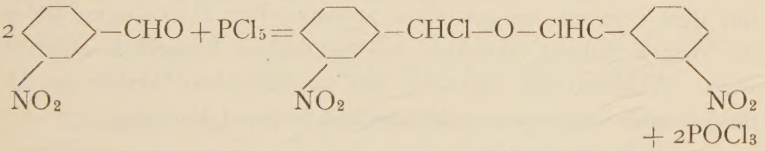
erhielt A. Kliegl[1]) in geringer Menge, als er aus o-Nitrobenzaldehyd und Phosphorpentachlorid o-Nitrobenzalchlorid darstellte. Es wurden auch Versuchsbedingungen ermittelt, bei denen der Aether in verhältnismässig reichlicher Menge entsteht. Doch gelang es nicht, in gleicher Weise die entsprechenden Aether aus m- und p-Nitrobenzaldehyd zu gewinnen.[2]) Zwei Momente waren es, die trotz alledem eine eingehendere Untersuchung der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Nitrobenzaldehyde wünschenswert und aussichtsreich erscheinen liessen. Zunächst die von Ehrlich[3]) bestätigte Angabe Widmanns[4]), bei der Darstellung von m-Nitrobenzalchlorid aus m-Nitrobenzaldehyd und Phosphorpentachlorid bilde sich zuweilen in geringer Menge ein in Alkohol und Aether sehr schwer löslicher Körper, in dem α,α'-Dichlor-3,3'-dinitrodibenzyläther zu vermuten war; dann aber auch das überraschende Resultat, das der ursprünglich in anderer Absicht von Kliegl[5]) angestellte Versuch, o-Nitrobenzaldehyd mit Phosphoroxychlorid bei Gegenwart von Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform durch Erhitzen unter Druck in Reaktion zu bringen, gezeitigt hatte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im ersten Teil der vorliegenden Abhandlung beschrieben, während weiterhin über die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf o-Nitrobenzalchlorid berichtet wird, eine Reaktion, zu deren Entdeckung der zufällige Anfall grösserer Mengen von o-Nitrobenzalchlorid den äusseren Anstoss gab.

1) Ber. 40, 4939 (1907).
2) Ber. 40, 4938 (1907).
3) Ber. 15, 2010 (1882).
4) Ber. 13, 676 (1880).
5) Privatmitteilung.

Ueber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf die Nitrobenzaldehyde.

Allgemeiner Teil.

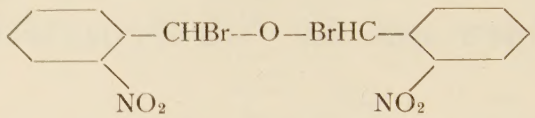
Die gesuchten halogensubstituierten Aether aus dem m- und p-Nitrobenzaldehyd wurden tatsächlich erhalten, als ich den Angaben Widmanns möglichst folgend, diese Aldehyde ohne Lösungsmittel bei möglichst niederer Temperatur mit Phosphorpentachlorid reagieren liess. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Nach diesem Verfahren erhält man die Aether in Ausbeuten von über 20 % der Theorie. Das Hauptprodukt der Reaktion bleibt aber das entsprechende Nitrobenzalchlorid. Gelegentlich anderer Versuche habe ich ausserdem gefunden, dass sich die Aether auch beim längeren Erhitzen der Nitrobenzaldehyde mit Phosphoroxychlorid und Chloroform unter Druck auf 100° bilden, wobei die schwankenden Ausbeuten in günstigen Fällen die bei dem ersten Verfahren erzielten erreichen, doch ist die zuerst angegebene, bequemer und rascher zum Ziele führende Methode entschieden vorzuziehen. Ueber die aus o-Nitrobenzaldehyd unter denselben Bedingungen sich bildenden Verbindungen wird weiterhin ausführlicher berichtet.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass man die Nitrobenzalchloride durch kurzes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure leicht in die Aldehyde zurückverwandeln kann.

Leichter und in besserer Ausbeute als die gechlorten Aether erhält man die entsprechenden Bromverbindungen. Aus o-Nitrobenzaldehyd und Phosphorpentabromid entsteht α,α'-Dibrom-2,2'-dinitrodibenzyläther



in einer Ausbeute von 37% der Theorie, p-Nitrobenzaldehyd liefert unter geeigneten Versuchsbedingungen sogar 42% bromsubstituierten Aether. Dagegen haben alle meine Versuche, aus Benzaldehyd selbst, wie auch aus anderen negativ substituierten Benzaldehyden, wie o-Chlorbenzaldehyd solche Aether zu gewinnen, nur negative Resultate ergeben.

Die Konstitution der Aether ist sichergestellt durch ihr Verhalten. Die Analogie der aliphatischen gechlorten Aether mit den von mir dargestellten aromatischen Homologen ist in die Augen fallend, wie sich aus folgendem Vergleich ergeben wird: Während die Spaltung der aliphatischen Aether in Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure nach der Gleichung

$$CH_3 . CHCl—O—ClHC . CH_3 + H_2O = 2CH_3 . CHO + 2HCl$$

bei Berührung mit warmem Wasser eintritt [1]), wird bei den aromatischen Homologen dieser Zerfall leicht erreicht durch Kochen mit käuflichem wasserhaltigem Eisessig [2]) oder gelindes Erwärmen mit conc. Schwefelsäure

$$NO_2 . C_6H_4 . CHCl—O—ClHC . C_6H_4 . NO_2 + H_2O = 2\ NO_2 . C_6H_4 . CHO + 2\ HCl$$

---

1) Lieben, Ann. d. Chem. 106, 337 (1858). Geuther und Cartmell, Ann. d. Chem. 112, 16, (1859). Kessel, Ann. d. Chem. 175, 44 (1875). Geuther und Laatsch, Ann. d. Chem, 218, 18 (1883). De Sonay, Ber. 27, Ref. 337 (1894).

2) A. Kliegl, Ber. 40, 4940 (1907).

Bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumaethylat auf den Dichlordiaethylaether bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Acetaldehyd und dessen Diaethylacetal

$$CH_3 . CHCl—O—ClHC . CH_3 + 2\ NaOC_2H_5$$
$$= CH_3 . CHO + CH_3 . CH(OC_2H_5)_2 + 2\ NaCl$$

Der Aether verhält sich also diesem Reagens gegenüber wie ein Gemenge von Aldehyd und Aldehydchlorid. Wendet man alkoholhaltiges Natriumaethylat an, so entsteht „Aethylidenoxyaethylalkoholat", der Diaethylaether des α,α'-Dioxydiaethylaethers

$$CH_3 . CHCl—O—ClHC . CH_3 + 2\ C_2H_5OH$$
$$= CH_3 . CH(OC_2H_5)—O—(C_2H_5O)HC . CH_3 + 2\ HCl$$

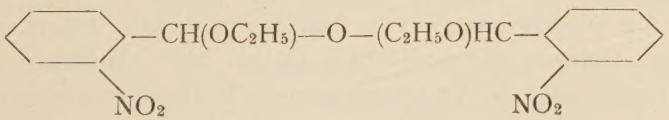
der rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aldehyd und Diaethylacetal zerfällt

$$CH_3 . CH(OC_2H_5)—O—(C_2H_5O)HC . CH_3 \longrightarrow CH_3 . CH(OC_2H_5)_2$$
$$+ CH_3 . CHO$$

Analog verläuft die Einwirkung auf die aromatischen Aether unter Bildung der entsprechenden Acetale

$$NO_2 . C_6H_4 . CHCl—O—ClHC . C_6H_4 . NO_2 + 4\ C_2H_5OH$$
$$= 2\ NO_2 . C_6H_4 . CH(OC_2H_5)_2 + 2\ HCl + H_2O$$

Zweifellos spaltet sich auch hier der primär entstehende Diaethylaether des α,α'-Dioxy-2,2'-dinitrodibenzylaethers



in Aldehyd und Acetal, worauf ersterer durch den im Ueberschuss vorhandenen Alkohol und die bei der Reaktion freigewordene Chlorwasserstoffsäure acetalisiert wird. Mit dieser Erklärung steht die Tatsache im Einklang, dass man beim Kochen der Aether mit Alkohol in Gegenwart von salzsäurebindenden Mitteln, wie Kaliumcarbonat, ein Gemenge von Nitrobenzaldehyd und dessen Diaethylacetal erhält.

Erhitzt man den α,α'-Dichlor-2,2'-dinitrobenzylaether mit Natriumacetat in Essigsäureanhydridlösung, so erhält man das leicht verseifbare o-Nitrobenzaloxyacetat,

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(OOC . CH_3)—O—(CH_3 . COO)HC . C_6H_4 . NO_2$$

eine Verbindung, die wiederum dem von Geuther[1]) aus Dichlordiaethylaether und Natriumacetat erhaltenen „Aethylidenoxyacetat"

$$CH_3 . CH(OOC . CH_3)—O—(CH_3 . COO)HC . CH_3$$

analog ist.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen die gechlorten Aether im allgemeinen in Nitrobenzaldehyd und Nitrobenzalchlorid

$$NO_2 . C_6H_4 . CHCl—O—ClHC . C_6H_4 . NO_2$$
$$= NO_2 . C_6H_4 . CHO + NO_2 . C_6H_4 . CHCl_2$$

Besonders glatt verläuft die Reaktion beim α,α'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzylaether, während sich bei den übrigen Verbindungen starke, offenbar sekundäre, von Halogenwasserstoffabspaltung begleitete, Zersetzungserscheinungen bemerkbar machen. Bei den homologen Aethern der Fettreihe ist ein solcher Zerfall noch nicht direkt beobachtet worden, doch haben Geuther und Laatsch, wie schon oben bemerkt wurde, festgestellt, dass sich s-Dichloraethyleather gegen trockenes Natriumaethylat wie ein Gemisch von Aldehyd und Aldehydchlorid verhält.

Aus alledem geht hervor, dass das in diesen Aethern enthaltene Halogen ausserordentlich locker, also aliphatisch gebunden ist; auch die Verknüpfungen der beiden Benzylidenreste ist so lose, dass sie nur durch eine Sauerstoffbrücke bewerkstelligt sein kann. Beides weist auf die oben angegebene Formel hin.

Die vorstehend beschriebene Bildungsweise der Aether hat die Vermutung veranlasst, homologe Verbindungen entstünden in allen Fällen primär bei der Reaktion zwischen Aldehyden

1) Ann. d. Chem. 226, 223 (1884).

und Phosphoroxychlorid(-bromid). Eine solche Annahme wäre indessen nur dann haltbar, wenn sich nachweisen liesse, dass α,α'-dichlorsubstituierte Aether äusserst leicht durch Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in die Aldehydchloride übergeführt werden, eine Eigenschaft, die auch die von mir beschriebenen Verbindungen in abgeschwächterer, aber doch noch recht deutlicher Weise zeigen müssten. Das ist indes nicht der Fall. Schon Lieben hat vergeblich versucht, den s-Dichloraethylaether mit Phosphorpentachlorid in Reaktion zu bringen. Und ebenso wie gegen dieses haben sich unsere Aether auch absolut widerstandsfähig gegen Phosphoroxychlorid erwiesen.

Letzteres erscheint selbstverständlich, da ja die Aether durch längeres Erhitzen der Aldehyde mit überschüssigem Phosphoroxychlorid unter Druck dargestellt werden können. Ich war deshalb sehr erstaunt, dass sich α,α'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzylaether durch Erwärmen mit käuflichem, nicht frisch destilliertem Phosphoroxychlorid in ein Gemenge von m-Nitrobenzaldehyd und m-Nitrobenzalchlorid verwandeln liess. Die nähere Untersuchung zeigte, dass diese Reaktion nur eintritt, wenn das Phosphoroxychlorid durch Phosphorsäure verunreinigt ist. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei aber nicht um einen direkten Zerfall des Aethers in Aldehyd und Benzalchlorid, wie er beim Erhitzen eintritt; denn α,α'-Dichlor-4,4'-dinitrobenzylaether ergab, in gleicher Weise mit phosphorsäurehaltigem Phosphoroxychlorid erwärmt, im wesentlichen nur p-Nitrobenzaldehyd.

Vermutlich muss die Reaktion in folgender Weise gedeutet werden: die im Phosphoroxychlorid gelöste Phosphorsäure kann an die Aether Wasser abgeben und spaltet sie ebenso wie conc. Schwefelsäure oder wasserhaltiger Eisessig in Nitrobenzaldehyd und Chlorwasserstoff.

$$NO_2 . C_6H_4 . CHCl—O—ClHC . C_6H_4 . NO_2 + H_2O = 2\ NO_2 . C_6H_4 . CHO + 2\ HCl$$

Nitrobenzalchlorid bildet sich sekundär durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Aldehyd. Für diese Auffassung

des Reaktionsverlaufes sprechen ganz entschieden die Versuche, die von A. Kliegl[1]) weiter hierüber angestellt wurden. Denn es gelang tatsächlich, m-Nitrobenzaldehyd, der in phosphorsäurehaltigem Phosphoroxychlorid gelöst war, durch Chlorwasserstoff in m-Nitrobenzalchlorid zu verwandeln.

Zinke, Prentzell und Siebert[2]) haben vor einiger Zeit gezeigt, dass sich o-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin oder Phenolen in Gegenwart von Salzsäure oder Phosphoroxychlorid zu halogensubstituierten Derivaten des Anthroxans kondensieren lässt. Nachdem nun A. Kliegl[3]) die Beobachtung gemacht hatte, dass bei der Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Benzol bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure entgegen aller Erwartung kein o-Nitrotriphenylmethan, sondern Phenylanthroxan entsteht, versuchte er auch durch Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphoroxychlorid zu einem halogensubstituierten Phenylanthroxan zu gelangen. Diesbezügliche Vorversuche ergaben aber ausser dem ihm bereits bekannten α,α'-Dichlor-2,2'-dinitrobenzylaether eine chlorhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 183°[4]), die auch entstand, als das Benzol durch Chloroform ersetzt wurde. Dadurch ist bewiesen, dass ersteres bei der Reaktion garnicht beteiligt ist. Bei der Wiederholung der Versuche in grösserem Massstab beobachtete ich dann als weitere Reaktionsprodukte o-Nitrobenzalchlorid und eine halogenhaltige Säure, für die ich eine

1) Ber. 42, 2581 (1909).

2) Ber. 38, 4116 (1905); 39, 1930 (1906).

3) Ber. 41, 1845 (1908).

4) Ihre Zusammensetzung ist vorläufig zu $C_{14}H_7O_4N_2Cl$ ermittelt. Auf die Bildung der Verbindung ist bereits Ber. 42, 2581 (1909) hingewiesen, irrtümlicherweise ist aber dort dafür die Formel $C_{14}H_8O_7N_2Cl_2$ angegeben, die dann leider auch in die Chemiker-Zeitung (33, 666), Zeitschrift für angew. Chem. (22, 1335) und das Chemische Centralblatt (CII 519, 1909) übergegangen ist. Bei den später abgeänderten Versuchsbedingungen wurde die Verbindung nicht mehr erhalten, ihre nähere Untersuchung ist aus diesem Grunde bis jetzt unterblieben.

der Formel $C_{14}H_9O_5N_2Cl$ entsprechende Zusammensetzung fand. Die Bearbeitung der auf diese Weise nur in geringer Menge und unreinem Zustand entstehenden Verbindung war solange erschwert, bis ich die Beobachtung machte, dass nach 4tägigem Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd mit Phosphoroxychlorid in Chloroformlösung auf 100° sich das Reaktionsprodukt fast restlos in verdünnter Natronlauge löst. Bei der näheren Untersuchung erwies es sich als ein Gemenge der oben beschriebenen Säure vom Schmp. 248° mit einer isomeren Verbindung derselben Zusammensetzung, die bei 222° schmolz. Die Trennung der beiden Säuren, von denen ich die höher schmelzende als Säure A, die andere als Säure B bezeichnen will, kann ohne grosse Mühe durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig erreicht werden.

Es sei gleich hier hervorgehoben, dass die beiden Verbindungen in ihren Derivaten, von denen eine grössere Anzahl dargestellt ist, die weitgehendste Analogie aufweisen. Am eingehendsten wurde die Säure A untersucht, da sie am leichtesten in grösseren Mengen zu beschaffen war.

Meine Versuche, mit dem Zweck angestellt, durch Oxydation einen Einblick in die Struktur dieser Substanzen zu gewinnen, haben zu dem gewünschten Resultat nicht geführt; die meisten angewandten Oxydationsmittel bewirkten eine weitgehende Zerstörung des Moleküls. Starke Salpetersäure dagegen wirkt zwar nur gelinde ein und führt zu einem schön kristallisierenden Derivat; doch erwies sich dieses bei der näheren Untersuchung nicht als ein Oxydations- sondern als ein Nitrierungsprodukt, Bruttoformel $C_{14}H_8O_7N_3Cl$, das noch die sauren Eigenschaften des Ausgangsmaterials besitzt. Auch alle Versuche, das Chlor aus den Säuren durch Reduktion zu entfernen oder gegen andere Reste auszutauschen, sind ohne Erfolg geblieben, woraus geschlossen werden muss, dass das Halogen aromatisch gebunden ist. Die Isomerie der Verbindungen könnte auf der verschiedenen Stellung dieses Halogenatoms im Molekül beruhen.

Sehr wesentliche Aufschlüsse über die Konstitution der Verbindungen brachte die Untersuchung über die Funktion

der in ihnen enthaltenen fünf Sauerstoffatome. Alle meine Beobachtungen weisen darauf hin, dass zwei davon in Form einer Carboxylgruppe vorhanden sind. Darauf deutet ja schon die Existenz eines neutral reagierenden Natriumsalzes mit grosser Wahrscheinlichkeit hin. Da die Verbindung sich mit Leichtigkeit bei Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure in einen Methylester von der Bruttoformel $C_{15}H_{11}O_5N_2Cl$ verwandeln lässt, so darf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe wohl als erwiesen betrachtet werden.

Weitere wichtige Resultate, die für die Formulierung der Säure von entscheidender Bedeutung sind, hat die Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak oder Zinnchlorür und Salzsäure ergeben. Hierbei erhält man aus beiden Verbindungen schwach basische Amidosäuren von der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$. Wie ein Blick auf die Bruttoformel ergibt, sind bei der Reduktion zwei Sauerstoffatome durch zwei Wasserstoffatome ersetzt worden. Das Vorhandensein einer Amidogruppe ist durch Acetylierung (s. später) nachgewiesen. Daraus darf geschlossen werden, dass die zwei Sauerstoffatome zusammen mit einem Stickstoffatom als Nitrogruppe vorhanden sind.

Wenngleich es heute noch nicht möglich ist, ein Urteil darüber abzugeben, nach welchem Mechanismus die beiden Säuren bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Nitrobenzaldehyd entstehen, so lässt sich doch schon aus ihrer Zusammensetzung ablesen, dass dabei zwei Moleküle o-Nitrobenzaldehyd miteinander verknüpft worden sein müssen. Da nun die Reaktionsprodukte nur eine Nitrogruppe enthalten, so kann ferner daraus geschlossen werden, dass bei dieser Verknüpfung der beiden o-Nitrobenzaldehydmoleküle ein Stickstoffatom beteiligt ist.

Die Versuche, durch Einwirkung von Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin Kondensationsprodukte zu erhalten, waren trotz aller experimentellen Variationen erfolglos. Somit dürfte es ausgeschlossen sein, dass das fünfte Sauerstoffatom als Ketonsauerstoff vorliegt. Wenngleich in der Literatur zahlreiche Fälle beschrieben sind, in denen Ketoncar-

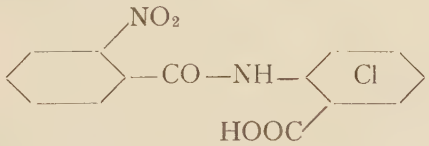
bonylgruppen infolge des Vorhandenseins eines Orthosubstituenten und die dadurch bedingten sterischen Einflüsse sich nicht direkt nachweisen lassen, so dürfte es doch im vorliegenden Falle als höchst wahrscheinlich betrachtet werden, dass das fünfte Sauerstoffatom nicht als Ketonsauerstoff vorliegt.

Von weiteren fehlgeschlagenen Versuchen soll erwähnt sein, dass sich in den Säuren weder durch Einwirkung von Dimethylsulfat noch von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung eine Hydroxylgruppe nachweisen liess. Das fünfte Sauerstoffatom besitzt also eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit, der die Annahme einer säureamidartigen Bindung

$$\rangle N \,.\, CO\, —$$

wohl am besten Rechnung trägt. Damit ist auch die Funktion des zweiten vorhandenen Stickstoffatoms festgelegt. Es dürfte sich empfehlen, die bisher ermittelten Tatsachen an dieser Stelle noch einmal zusammenzufassen:

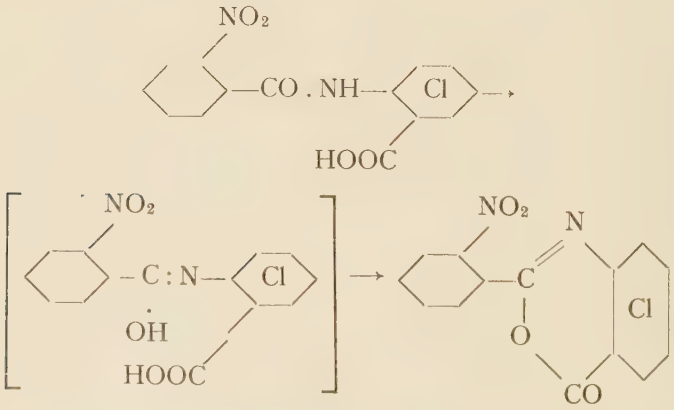
1. das Halogen in den Verbindungen ist aromatisch gebunden; 2. zwei Sauerstoffatome gehören einer Carboxylgruppe an, die den Verbindungen ihren sauren Charakter verleiht; 3. die Säuren enthalten nur eine Nitrogruppe; 4. das fünfte Sauerstoffatom dürfte einer Säureamidgruppe angehören, welche die Brücke zwischen den beiden in den Verbindungen enthaltenen Benzolkernen bildet. Sehen wir zunächst von der Frage ab, welche Stellung das Chlor im Molekül einnimmt, so dürfte doch die Formel



nach welcher die Säuren als Chlorsubstitutionsprodukte einer (o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure aufzufassen wären, als diejenige erscheinen, welche allen oben aufgeführten Tatsachen in zwangloser Weise Rechnung trägt. Im folgenden soll nun untersucht werden, in wieweit die übrigen bei der Untersuchung der

Verbindungen gemachten Beobachtungen mit dieser Formulierung in Einklang zu bringen sind.

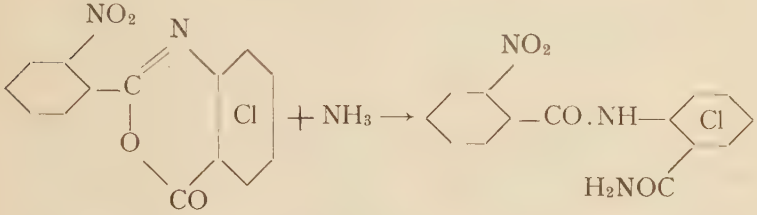
Wie schon oben bemerkt, gelang es mir nicht, die Säure A mit dem typischen Reagens auf alkoholische oder phenolische Hydroxylgruppen, mit Dimethylsulfat oder Benzoylchlorid in Reaktion zu bringen. Ich war deshalb sehr erstaunt, als beide Säuren bei der Einwirkung von Esssigsäureanhydrid schön kristallisierende und niedriger als das Ausgangsmaterial schmelzende Verbindungen lieferten, die nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_7O_4N_2Cl$ besitzen, also keine Acetylverbindungen darstellen, sondern durch Wasserabspaltung aus den Säuren entstanden sind. Sie unterscheiden sich von diesen scharf durch ihre Unlöslichkeit in kalten Alkalien, ein Verhalten, das nur die Formulierung als Lactone zulässt. Mit der oben aufgestellten Formel lässt sich dies folgendermassen in gute Uebereinstimmung bringen. Primär lagert sich die Säure in die etwa einer δ-Oxysäure entsprechende hypothetische Enolform um, die dann im Sinne nachstehenden Schemas Wasser abspaltet:



Aehnlich wie Essigsäureanhydrid wirken auch Phosphorpentachlorid und Benzoylchlorid + Pyridin Wasser abspaltend.

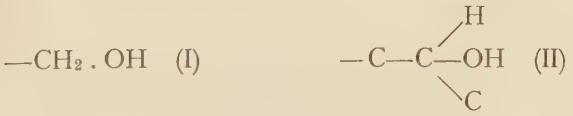
Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird der Lactonring wieder unter Rückbildung der Säuren aufgespalten,

während Ammoniak in alkoholischer Lösung unter Bildung des ? Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäureamids addiert wird.



Höchst merkwürdig ist das Verhalten des Amids gegen Natronlauge. Erwärmt man es kurze Zeit damit, so scheidet sich unter Gelbfärbung der Lösung ein öliger Körper aus, der beim Erkalten allmählich fest wird. Man bemerkt beim Kochen nur in geringem Grade das Auftreten von Ammoniak. Uebersättigt man nun mit Salzsäure, so erhält man zur Hauptsache eine Verbindung $C_{14}H_8O_3N_3Cl$. Neben diesem Körper wurden nur geringe Mengen Säure A zurückgewonnen. Beim Vergleich mit dem Säureamid von der Formel $C_{14}H_{10}O_4N_3Cl$ sieht man, dass dieser Körper durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus dem Amid entstanden sein muss.

Nun hat Hans Meyer[1]) vor einiger Zeit eine Regel aufgestellt, nach der man die Lactone entsprechend ihrem Verhalten gegen Ammoniak in drei Klassen teilen kann. Manche Lactone reagieren garnicht mit Ammoniak, andere liefern mehr oder weniger labile Oxysäureamide, welche die Lactone leicht regenerieren, und zwar dann, wenn das Hydroxyl einem primären Alkoholrest (I) oder einem gesättigten sekundären Alkohol (II) angehört

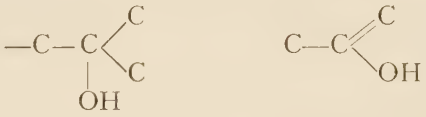


oder endlich Phenolcharakter besitzt. In diese Gruppe gehört z. B. γ-Valerolacton; es liefert mit wässrigem Ammoniak leicht

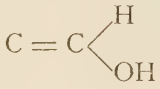
1) Monatshefte 20, 731 (1899).

γ-Oxyvalerianamid, das dann seinerseits beim Erhitzen auf 180° das Lacton wieder regeneriert.

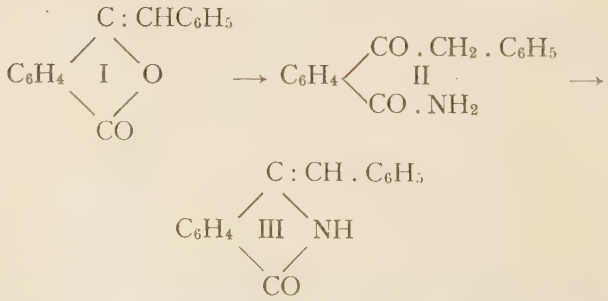
Die Lactone der dritten Art endlich ergeben mit Ammoniak Säureamide, die unter dem Einfluss von Natronlauge nicht Ammoniak, sondern Wasser abspalten und Lactame liefern. Das ist der Fall 1. wenn das Hydroxyl der dem Lacton zu Grunde liegenden Oxysäure ein tertiäres bezw. ein Enolhydroxyl ist.



oder 2. wenn dasselbe sekundär und ungesättigt ist

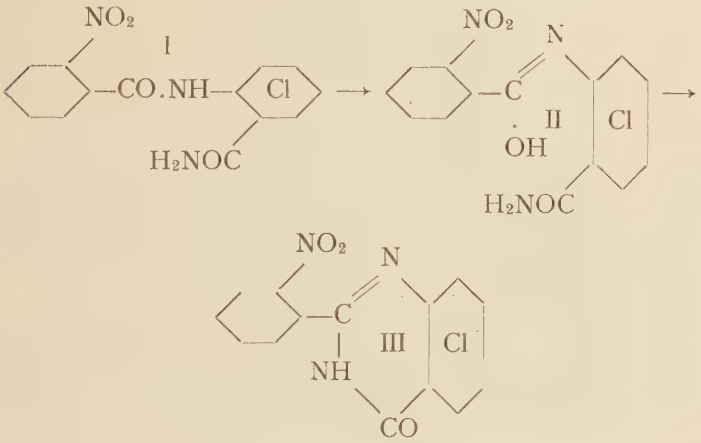


In diese Klasse gehört z. B. Benzalphtalid (I), das durch alkoholisches Ammoniak bei 100° in Desoxybenzoinsäureamid (II) verwandelt wird. Dieses geht schon beim Umkristallisieren aus Eisessig unter Wasserabspaltung in Benzalphtalimidin (III) über.

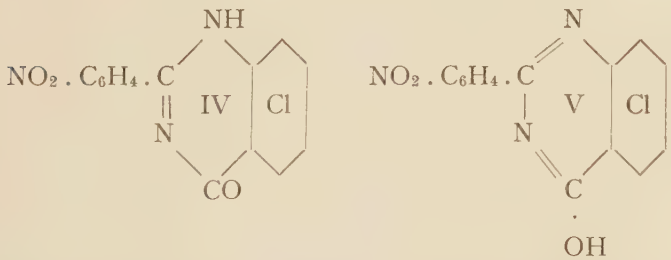


Ganz analog den Säureamiden der letzten Art spaltet nun mein Amid (I) nach vorhergehender Umlagerung in die Enol-

form (II) unter Bildung des Lactams der ?-Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure (III) Wasser ab.



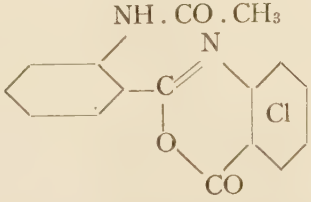
Zu der vorstehenden Formulierung muss allerdings noch bemerkt werden, dass für das Lactam auch die folgenden beiden tautomeren Formeln IV und V in Betracht kommen können



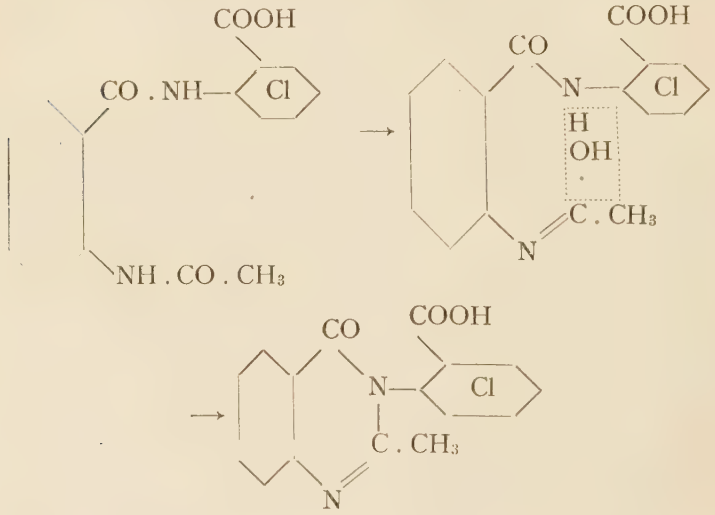
Der Eigenschaft meiner Substanz in kalter Natronlauge sich zu lösen und aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt zu werden, scheint mir Formel V am besten Rechnung zu tragen.

Aehnlich wie die Säure A verhält sich auch ihr Reduktionsprodukt gegen Essigsäureanhydrid. Die Amidogruppe wird acetyliert und unter Wasserabspaltung zwischen der

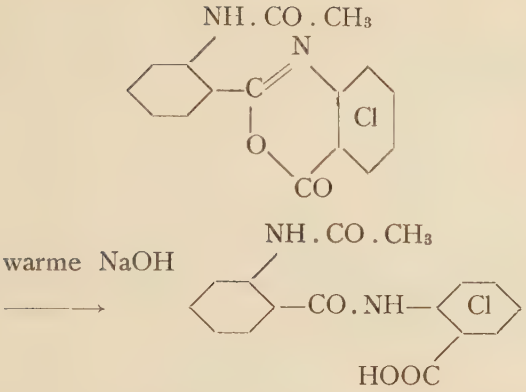
Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppe der „Enolsäure“ das entsprechende Lacton gebildet.



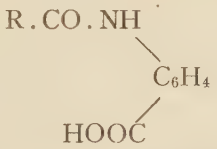
Denkbar wäre an sich ja auch, dass aus der primär gebildeten Acetylverbindung die Wasserabspaltung in der Weise erfolgt, wie es nachstehendes Schema veranschaulicht:



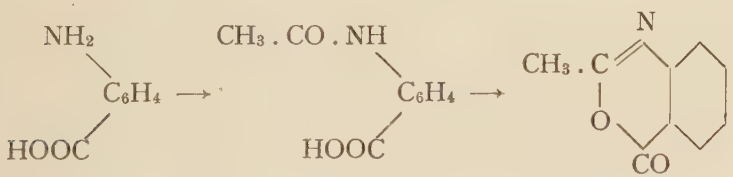
eine Formulierung, die indes mit dem Verhalten der Substanz nicht in Einklang steht. Ein solches Ketodihydrochinazolin müsste sich wegen des Vorhandenseins einer freien Carboxylgruppe in kalter Natronlauge lösen, während meine Verbindung erst beim Erwärmen in Lösung geht, wobei, wie sich aus dem Ergebnis der Titration schliessen lässt, zunächst lediglich die Aufspaltung des Lactonrings, nicht aber die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt.



In die Augen springend ist die Analogie, welche die beschriebenen Verbindungen mit den Acylderivaten der Anthranilsäure von der allgemeinen Formel

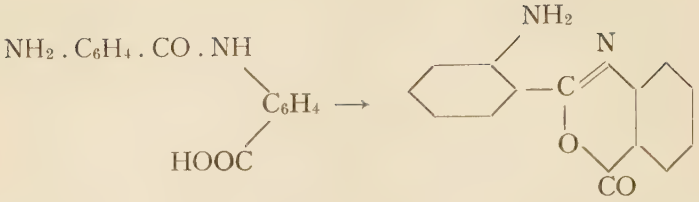


zeigen. So liefert z. B. die Anthranilsäure bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Acetylanthranil [1])

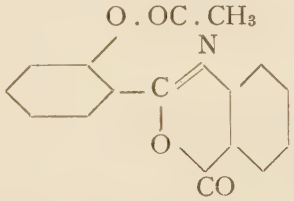


Analog entsteht, wie Schröter [2]) gezeigt hat, aus der Anthranoyl-anthranilsäure beim Erhitzen für sich auf Schmelztemperatur oder mit Thionylchlorid das Anthranoylanthranilsäurelacton

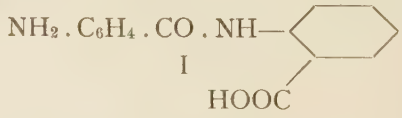
1) Anschütz und Schmidt, Ber. 35, 3473 (1902).
2) Ber. 40, 1613 (1907).



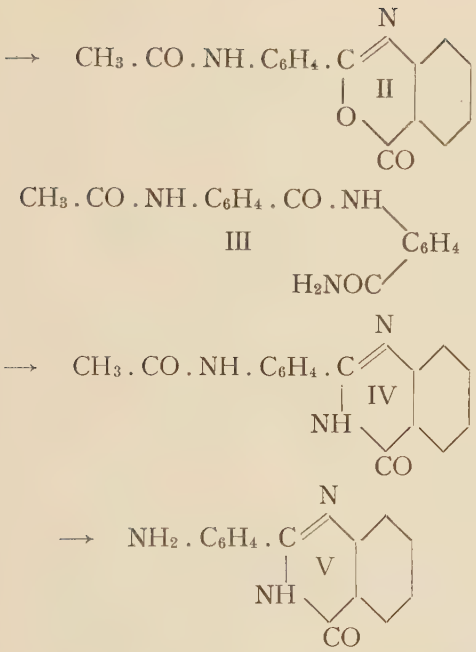
Ferner könnte hier noch als Beispiel herangezogen werden das von H. Meyer[1]) beschriebene Anhydrid der acetylierten o-Oxybenzoylanthranilsäure



Die weitestgehende Analogie jedoch zeigen die Lactone in ihrem Verhalten gegenüber Ammoniak und Natronlauge mit dem von Mohr[2]) vor kurzem beschriebenen Acetylanthranoylanthranilsäurelactimon (II), das unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid auf Anthranoylanthranilsäure (I) entsteht. Das Lacton geht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in das Säureamid (III) über, das seinerseits bei der Behandlung mit warmer Natronlauge nicht Ammoniak, sondern Wasser abspaltet, indem zunächst wahrscheinlich das cyklische Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure (IV) und aus diesem sekundär das der Anthranoylanthranilsäure (V) entsteht. Die Analogie dieser Reaktionen mit den von mir beobachteten ist beim Vergleich des nachstehenden Schemas offenkundig.



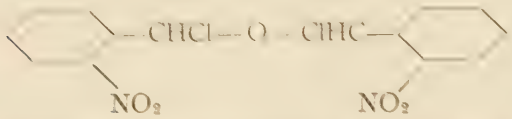
1) Ann. d. Chem. 351, 267 (1907).
2) J. pr. Chem. 80, 521.



Alle diese Resultate lassen sich ungezwungen mit Hilfe der von mir angenommenen Formulierung der Säuren erklären; und da bis jetzt keine Beobachtung gemacht worden ist, die mit ihr nicht im Einklang steht, so darf man ihr einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zusprechen. Bewiesen würde meine Konstitutionsdeutung allerdings erst durch die Aufspaltung der säureamidartigen Bindungen, wobei Nitrobenzoesäure und Anthranilsäure bezw. Halogensubstitutionsprodukte von ihnen erhalten werden müssen, ein Weg, der auch über die Stellung des Hologenatoms im Molekül und über die Art der Isomerie Aufschluss geben dürfte. Nachdem indes die nachstehend beschriebenen Versuche über das o-Nitrobenzalchlorid eine grössere Ausdehnung angenommen hatten, als ursprünglich zu erwarten war, gestattete mir die für diese Arbeit zur Verfügung stehende Zeit leider nicht, diesen Beweis noch zu erbringen. Die Untersuchung aber wird in dem angegebenen Sinne von Herrn Andreae fortgesetzt werden.

Experimenteller Teil.

α,α'-Dichlor-2,2'-dinitrodibenzyläther.



Den darüber schon vorhandenen Angaben[1]) soll hier nur noch zugefügt werden, dass sich der Aether gut aus Xylol umkrystallisieren lässt und daraus in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten wird. Die Substanz zeigt auch in unreinem Zustand gegen die Feuchtigkeit der Luft eine verhältnismässig sehr grosse Beständigkeit. Frisch destilliertes Phosphoroxychlorid wirkt auch bei längerem Kochen nicht auf sie ein. Erwärmt man den Aether mit ca. 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure im Laufe einer Stunde auf 60—70°, so geht er unter Chlorwasserstoffentwicklung, die übrigens nach einigem Stehen auch schon bei Zimmertemperatur einsetzt, in Lösung; aus dieser wird durch Eiswasser o-Nitrobenzaldehyd gefällt.

o-Nitrobenzal-oxyacetat.

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(O . CO . CH_3)\diagdown\!\diagup O$$
$$NO_2 . C_6H_4 . CH(O . CO . CH_3)$$

3,0 g α,α'-Dichlor-2,2'-dinitrobenzyläther werden mit 15 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenem

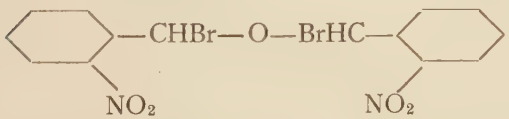
1) Kliegl, Ber. 40, 4939 (1907).

Natriumacetat 10 Minuten gekocht. Sofort findet Kochsalzabscheidung statt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Wasser zerstört. Das zurückbleibende Acetat wird beim Waschen mit Alkohol und Aether nahezu farblos. Ausbeute: 2,8 g = 70% der Theorie. Beim Umlösen aus sehr wenig Eisessig erhält man Blättchen, die bei 171° schmelzen. Sie lösen sich in heissem Aceton, Benzol, Chloroform mässig leicht, reichlicher in Alkohol, sehr wenig in Aether oder Ligroin. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure tritt starker Geruch nach Essigsäure auf; beim Erkalten scheidet sich o-Nitrobenzaldehyd ab. Beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure tritt die Verseifung schon in der Kälte ein. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1329 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 14° und 739 mm
0,1396 g „ „ 0,2733 g CO_2 und 0,0504 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_9N_2$
C = 53,39%	53,44
H = 4,04%	3,99
N = 6,79%	6,95

α,α'-Dibrom-2,2'-dinitrobenzyläther.



9 g (2 Mol.) o-Nitrobenzaldehyd werden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 13 g (1 Mol.) Phosphorpentabromid versetzt. Man lässt 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Der gebromte Aether scheidet sich allmählich in feinen farblosen Nadeln ab. Zum Schluss wurde kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten mit 40 ccm Aether verdünnt, die ausgeschiedene, ätherunlösliche Substanz abgesaugt und mit Aether sorgfältig ausgewaschen. Ausbeute: 5,1 g (Rohprodukt) = 37% der Theorie. Die Aufarbeitung des

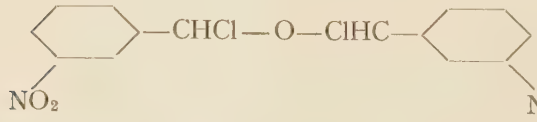
Filtrates ergab neben 2,8 g unverändertem o-Nitrobenzaldehyd nur wenig (0,8 g) o-Nitrobenzalbromid.

Die Substanz ist mässig löslich in siedendem Toluol, weniger in Aceton, Essigester und Chloroform, kaum in Aether oder Ligroin. Sie kristallisiert in farblosen nadeligen Prismen, die sich beim Erhitzen nach längerem Sintern unter Braunfärbung ganz unscharf, je nachdem sie mehr oder weniger fein gepulvert sind, bei ca. 137—147° zersetzen. Beim Erhitzen grösserer Mengen des Aethers (2 g) im Paraffinbad, tritt schon bei etwa 110° stürmische Zersetzung unter Bromwasserstoffabspaltung ein. Aus den Zersetzungsprodukten liess sich nur o-Nitrobenzaldehyd isolieren. Gegen Eisessig, konzentrierte Schwefelsäure, Natriumacetat, Alkohol, verhalten sie sich analog den übrigen Aethern. An feuchter Luft ziehen sie besonders begierig Wasser an und zerfallen dabei in Bromwasserstoff und o-Nitrobenzaldehyd. Bei einem ein Jahr alten Präparat, das in einem durch einen Kork wohl nicht ganz luftdicht verschlossenen Glase aufbewahrt wurde, war diese Zersetzung nahezu vollständig geworden. Der zur Analyse 2mal aus Toluol umkristallisierte Aether lieferte folgende Resultate:

0,1842 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 15° und 744 mm
0,1714 g „ „ 0,1442 g Ag Br

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_2Br_2$
N = 6,05 %	6,29
Br = 35,80 %	35,85

α,α'-Dichlor-3,3'-dinitrodibenzyläther.



1. Zu 30 g feingepulvertem, trockenem m-Nitrobenzaldehyd fügt man unter starkem Umschütteln und guter Kühlung mit einer Kältemischung nach und nach in kleinen Portionen 40 g gepulvertes Phosphorpentachlorid. Das Reaktionsgemenge

verflüssigt sich zunächst, erstarrt aber beim Stehen in der Kältemischung in der Regel nach einiger Zeit wieder zu einem Kristallbrei. Auf alle Fälle wird nach Verlauf von 1—2 Stunden Phosphoroxychlorid und unverbrauchtes Phosphorpentachlorid durch Eiswasser zerstört; das nach einigem Stehen kristallinisch gewordene Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit Aether behandelt, wobei m-Nitrobenzalchlorid leicht in Lösung geht, während α,α'-Dichlor-3,3'-dinitrodibenzyläther ungelöst zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt im Mittel 7,4 g = 21 % der Theorie.

2. Zwei Teile m-Nitrobenzaldehyd werden mit drei Teilen Chloroform und zwei Teilen frisch destilliertem Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr ca. 30 Stunden lang mittels eines siedenden Wasserbades erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres, das keinen Druck enthält, findet sich α,α'-Dichlor-3,3'-dinitrodibenzyläther nicht oder nur in unwesentlicher Menge ausgeschieden vor; er kristallisiert vielmehr auf Zusatz von Aether im Laufe einiger Stunden, meist mit etwas m-Nitrobenzaldehyd gemengt, aus. Beim Abdestillieren der von Phosphoroxychlorid und Aldehyd befreiten Chloroform-Aetherlösung im Vakuum konnte noch eine weitere geringe Menge der Verbindung, gemengt mit m-Nitrobenzalchlorid, erhalten werden. Die Ausbeuten waren sehr wechselnde und hängen wahrscheinlich von der Beschaffenheit des Phosphoroxychlorids ab.

α,α'-Dichlor-3,3'-dinitrodibenzyläther ist in siedendem Aceton, Chloroform, Benzol leicht löslich, etwas weniger in Essigester, wird dagegen von Aether und Ligroin nur spärlich aufgenommen. Er kristallisiert aus Benzol in dichten, radial angeordneten Büscheln feiner Prismen und schmilzt bei 144°. Längere Zeit aufbewahrte Präparate zeigen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt und riechen stark nach Chlorwasserstoff. Durch Kochen mit käuflichem Eisessig oder gelindes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Aether glatt in m-Nitrobenzaldehyd übergeführt. Beim Kochen mit Aethylalkohol entsteht das Diäthylacetal des Aldehyds. Durch längeres Erhitzen mit frisch destilliertem Phosphoroxychlorid wird der

Aether nicht verändert; dagegen wird er beim Kochen mit käuflichem phosphorsäurehaltigem Phosphoroxychlorid in ein Gemenge von m-Nitrobenzaldehyd und m-Nitrobenzalchlorid verwandelt. Auch gegen Phosphorpentachlorid erweist sich der Aether absolut widerstandsfähig. Dies zeigt folgender Versuch: 1,75 g Aether wurden mit 9 ccm trockenem Benzol und 1,2 g Phosphorpentachlorid eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten der Lösung kristallisierte der Aether (1,4 g) unverändert wieder aus. Auch beim Abdunsten des Benzols konnte nur Ausgangsmaterial gefunden werden.

Analyse:

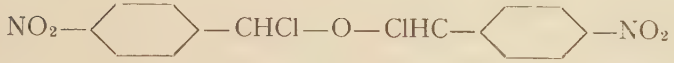
0,1513 g Substanz gaben 0,2625 g CO_2 und 0,038 g H_2O
0,1325 g „ „ 9,25 ccm N bei 17° und 733 mm
0,1834 g „ „ 0,1476 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_2Cl_2$
C = 47,32 %	47,05 %
H = 2,81	2,82
N = 7,93	7,86
Cl = 19,9	19,86

Zerfall des α,α'-Dichlor-3,3'-dinitrodibenzyläthers beim Erhitzen.

Nachdem 8 g Aether im Vakuum 20 Minuten lang mittels eines Metallbades auf 180—190° (Thermometer im Bad) erhitzt worden waren, wurde abdestilliert. Vom Destillat (7,75 g) erwiesen sich 3,35 g (41,9 % der angewandten Substanz, berechnet 42,3 %) als m-Nitrobenzaldehyd. Das in Natriumbisulfit unlösliche (4,4 g = 55 % berechnet 57,7) wurde in einem Gemenge von Methylalkohol und Ligroin aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure und Paraffin schieden sich centimeterlange dicke Prismen von m-Nitrobenzalchlorid (3,2 g) ab, die bei 66,5° schmolzen. Aus der Mutterlauge konnte nochmals eine geringe Menge desselben Körpers gewonnen werden.

α,α'-Dichlor-4.4'-dinitrobenzyläther.



Diese Substanz lässt sich nach beiden für die Darstellung der m-Verbindung gegebenen Vorschriften gewinnen.

1. Man gibt zu 11 g (1 Mol.) fein gepulvertem p-Nitrobenzaldehyd unter kräftigem Umschütteln und sorgfältiger Kühlung mit einer Kältemischung 15,2 g feingepulvertes Phosphorpentachlorid in mehreren Portionen. Nach einstündigem Stehen wird mit Eiswasser behandelt, und sobald alles fest geworden ist, abgesaugt. Das vorliegende Gemenge von p-Nitrobenzalchlorid und α,α'-Dichlor-4,4'dinitrobenzyläther lässt sich leicht mittels Aether trennen. Die Ausbeute beträgt im Mittel 24% der Theorie.

2. 20 g p-Nitrobenzaldehyd werden mit 40 ccm Chloroform und 20 ccm Phosphoroxychlorid zwei Tage im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen desselben hatte sich der Aether in grossen, farblosen, harten Kristallen abgeschieden. Ein Zusatz von ca. 40 ccm Aether mag zur Verbesserung der Ausbeute, die im Mittel 6,5 g = 26% der Theorie betrug, noch beigetragen haben. Die Chloroform-Aetherlösung enthielt neben geringen Mengen einer Säure und unverändertem Aldehyd noch p-Nitrobenzalchlorid (4,5 g).

α,α'-Dichlor-4,4'dinitrodibenzyläther ist in heissem Aceton, Chloroform, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol nur mässig löslich, reichlich dagegen in Toluol und Xylol, sehr wenig in Aether und Ligroin. Aus Aceton erhält man farblose Kristalle von rhomboedrischem Habitus, aus Toluol derbe Kristallaggregate. Sie schmelzen ganz unscharf nach längerem Sintern in der Nähe bei 170°. Der Schmelzpunkt variiert sehr mit der Art des Erhitzens. Das Verhalten der Substanz ist dem der übrigen Aether analog. Beim längeren Kochen mit Eisessig tritt Spaltung in Aldehyd und Salzsäure ein. Von siedendem Alkohol wird der Aether allmählich gelöst unter

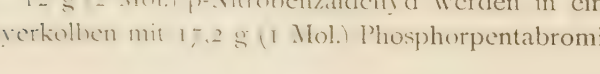
Bildung des Diäthylacetals des p-Nitrobenzaldehyds. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1414 g Substanz gaben 0,2432 g CO_2 und 0,0370 g H_2O
0,1285 g „ „ 9,0 ccm N bei 23° und 733 mm
0,1536 g „ „ 0,1230 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_2Cl_2$
C = 46,91%	46,91%
H = 2,92	2,83
N = 7,79	7,86
Cl = 19,8	19,86

Besonders verdient vielleicht hervorgehoben zu werden, dass auch dieser Aether in Nitrobenzaldehyd und Nitrobenzalchlorid zerlegt werden konnte. Die Zerlegung lässt sich im Vakuum nicht durchführen, da der Aether hier unzersetzt destilliert. Es wurden deshalb 2 g Substanz unter gewöhnlichem Druck in einem Paraffinbad eine Stunde lang auf 200° erhitzt. Dabei machte sich eine geringe Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar, die offenbar sekundärer Natur ist. Bei der Aufarbeitung des Versuchs wurden neben 0,8 g p-Nitrobenzaldehyd ca. 1 g eines rotbraunen in Bisulfit und Alkali unlöslichen Oels erhalten, das bei längerem Stehen und Kratzen mit einem Glasstab allmählich zu Kristallen erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton aus sehr wenig Alkohol umkristallisiert, erwiesen sie sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als p-Nitrobenzalchlorid. Die Ausbeute blieb begreiflicherweise weit hinter der Theorie zurück; doch habe ich den Eindruck gewonnen, dass der Versuch, mit grösseren Mengen angestellt, die eine Destillation des p-Nitrobenzalchlorids gestatteten, auch in quantitativer Beziehung ein befriedigendes Resultat ergeben würde. Leider stand die hiezu nötige Quantität Aether nicht mehr zur Verfügung.

α,α'-Dibrom-4,4'-dinitrobenzyläther.



12 g (2 Mol.) p-Nitrobenzaldehyd werden in einem Erlenmeyerkolben mit 17,2 g (1 Mol.) Phosphorpentabromid auf dem

Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluss zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wird durch Aether p-Nitrobenzalbromid und Phosphoroxybromid in Lösung gebracht; den Rückstand erwärmt man zur Entfernung des unveränderten Aldehyds ganz gelinde mit Natriumbisulfitlösung. Man erhält so im Mittel 7,5 g α,α'-Dibrom-4,4'-dinitrobenzylaether = 42% der Theorie.

Er löst sich kaum in Ligroin und Aether, mässig in heissem Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, mehr in Toluol. Beim Umkristallisieren aus Xylol, das ihn reichlich aufnimmt, machen sich schon Zersetzungserscheinungen bemerkbar. Die Kristalle haben im Habitus Aehnlichkeit mit α,α'-Dichlor-4,4'-dinitrobenzylaether und schmelzen ebenfalls ganz unscharf nach längerem Sintern bei mässig langsamem Erhitzen in der Nähe von 175°. Die Haltbarkeit der Verbindung an feuchter Luft ist wie die des entsprechenden Aethers aus o-Nitrobenzaldehyd eine beschränkte.

Analyse.

0,1665 g Substanz gaben 0,2297 g CO_2 und 0,0352 g H_2O
0,1681 g „ „ 9,1 ccm N bei 14° und 745 mm
0,1469 g „ „ 0,1236 g Ag Br

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_2Br_2$
C = 37,63%	37,66%
H = 2,36	2,26
N = 6,31	6,29
Br = 35,81	35,85

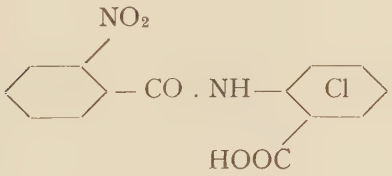
Darstellung der beiden isomeren Säuren $C_{14}H_9O_5N_2Cl$.

Im allgemeinen Teil ist bereits darauf hingewiesen worden, dass man beim eintägigen Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd mit Phosphoroxychlorid und Chloroform eine ganze Reihe von zum Teil schon bekannten Reaktionsprodukten erhält, so dass die Ausbeute an den für die vorliegende Untersuchung benötigten Substanzen verhältnismässig gering ist. Nachdem nun später Versuchsbedingungen ermittelt worden sind, unter denen nahezu ausschliesslich die beiden isomeren Säuren erhalten

werden, sehe ich hier von der Beschreibung jener ersten Darstellungsversuche vollständig ab. Das späterhin angewandte Verfahren gestaltet sich folgendermassen: 24 g o-Nitrobenzaldehyd werden mit 40 ccm Chloroform und 20 ccm käuflichem Phosphoroxychlorid 4 Tage im geschlossenen Rohr mittels eines siedenden Wasserbades erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres ist grosse Vorsicht zu beachten, da der Druck sehr gross ist und Ströme von Salzsäure entweichen. Man tut deshalb gut, die Röhre vorher in einer Kältemischung abzukühlen. Der Inhalt der Röhre wird dann zunächst mit Wasserdampf behandelt, wobei das Chloroform und geringe Mengen o-Nitrobenzalchlorid abgetrieben werden. Man destilliert solange, bis der anfangs ölige oder halbweiche Kolbeninhalt eine harte krümelige kristallinische Masse darstellt, die aus einem Gemenge der beiden isomeren Säuren besteht. Diese werden durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig getrennt, was keine grossen Schwierigkeiten bietet, da die Kristalle der beiden Körper einen ganz verschiedenen Habitus aufweisen. In einigen Fällen, in denen das Reaktionsprodukt einen stark verunreinigten Eindruck machte, habe ich indes mit Erfolg noch eine Reinigung der Säuren über das Natriumsalz vorangehen lassen. Zu diesem Zweck löst man die Substanz in möglichst wenig heisser Natronlauge und filtriert von den flockigen braunen Verunreinigungen ab. Beim Erkalten scheidet sich das schwerlösliche Natriumsalz in schwach strohgelb gefärbten Nädelchen ab. Dieses oder — falls eine solche Reinigung nicht nötig erscheint — das Gemenge der Rohsäuren wird in der zur Lösung gerade genügenden Menge Eisessig aufgelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Nach dem Filtrieren und Erkalten scheidet sich zunächst die Säure A in derben aus Prismen bestehenden Kristallaggregaten ab, während die viel leichter lösliche Verbindung B in der Regel erst aus der angereicherten, eventuell konzentrierten Mutterlauge in Form feiner farbloser Nädelchen erhalten wird. Zur weiteren Reinigung und völligen Entfärbung der Säure A ist meist mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig nötig. Unter Umständen

beigemengte isomere Säure B, deren Reinigung weniger Mühe macht, aber auch infolge der grossen Löslichkeit in Eisessig verlustreich ist, kann durch Ausziehen mit wenig 96%igem Alkohol entfernt werden. Bemerkt sei noch, dass das Mengenverhältnis, in dem die beiden Säuren entstehen, sehr schwankt; es konnten auch keine Bedingungen ermittelt werden, unter denen vorzugsweise die eine oder die andere sich bildet. Manchmal wurden sie zu etwa gleichen Teilen erhalten, häufig überwog bedeutend die Säure A, ausnahmsweise bestand auch einige Male fast alles aus der isomeren Verbindung. Aus diesem Grunde ist es auch nicht zweckmässig, das Rohprodukt sofort mit Alkohol zu behandeln, da man die Mengen der darin vorhandenen Säure B nicht kennt und die Löslichkeit der Säure A in Alkohol nicht so unbeträchtlich ist.

Säure A = ? Chlor-(o-Nitrobenzoyl)-anthranilsäure.



Für die Analyse wurde die Substanz 5mal aus Eisessig umkristallisiert. Ich bekam so farblose, stark reflektierende derbe Prismen, die je nach der Art des Erhitzens bei 248—253° schmelzen. Die Substanz ist in Eisessig reichlich löslich in der Wärme, wenig in der Kälte. Warmer Alkohol, Essigester nehmen sie nur mässig, Benzol, Chloroform, Toluol, Ligroin und Aether spärlich auf. Aceton löst schon in der Kälte reichlich, sehr leicht in der Wärme, Wasser so gut wie garnicht. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,1860 g Substanz gaben 0,3579 g CO_2 und 0,049 g H_2O
0,1592 g „ „ 12,3 ccm N bei 19° und 745 mm
0,2072 g „ „ 0,094 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_5N_2Cl$
C = 52,48 %	52,42 %
H = 2,95	2,80
N = 8,85	8,74
Cl = 11,22	11,06

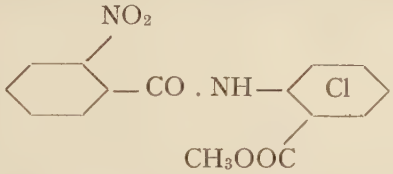
Eine Titration der Säure, vorgenommen in alkoholischer Lösung, mit Phenolphtalein als Indikator, gab auf die Formel $C_{14}H_9O_5N_2Cl$ stimmende Werte. 0,1700 g Substanz in 50 ccm absolutem Alkohol heiss gelöst, verbrauchten 10,12 ccm KOH (1 ccm = 0,0021 K) : 11,17 % K. Berechnet für $C_{14}H_9O_5N_2Cl$ K : 10,92 % K. Dies entspricht einem Molekulargewicht von 312,7, während sich für die Chlor-(o-Nitrobenzoyl)-anthranilsäure, $C_{14}H_9O_5N_2Cl$, das Molekulargewicht zu 320,5 berechnet. Eine ganz scharfe Titration war nicht möglich, was wohl auf die Nachbarschaft der —CO . NH— Gruppe zur Carboxylgruppe zurückzuführen ist; immerhin war der Umschlag innerhalb 0,2 ccm zu erkennen.

Natriumsalz der Säure A.

Die Darstellung des Natriumsalzes ist bereits im Vorstehenden beschrieben worden. Zur Reinigung kann man es in Aceton aufnehmen und aus der filtrierten Lösung mit einem Gemisch gleicher Volumina Aether und Ligroin in Form feiner, nurmehr schwach gelber Nädelchen wieder ausfällen. Es löst sich fast farblos mit neutraler Reaktion in Wasser auf; gibt man aber zu dieser Lösung Natronlauge hinzu, so schlägt die Farbe nach gelb um. Die neutrale Lösung liefert mit einer Reihe von Schwermetallsalzen Niederschläge, die zunächst flockig ausfallen, nach längerem Stehen aber zum Teil kristallinisch werden: mit Silbernitrat erhält man federförmig gruppierte Nädelchen, die sich an der Luft bräunen. Zinksulfat ergibt haarfeine Nädelchen, Kadmiumsulfat gelbe Flocken, Kupfersulfat gelbgrüne schwere Nadeln, Bleinitrat einen flockigen weissen Niederschlag, Mangansulfat feine Nädelchen, Quecksilberchlorid eine schwere weisse Fällung, Nickelnitrat grüne lange Nadeln, Eisenchlorid einen gelbbraunen, nicht kristalli-

sierten Niederschlag, Magnesiumsulfat zentrisch gruppierte haarfeine Nädelchen, Chlorcalcium weisse Nädelchen.

Methylester der Säure A = ? Chlor(Nitrobenzoyl)anthranilsäuremethylester.



In eine Lösung von 2 g Säure A in 30 ccm wasserfreiem Methylalkohol wird ohne Kühlung ein rascher Strom von trockenem Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich ein grosser Teil des Esters in feinen Nädelchen aus. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank im gut verschlossenen Kölbchen wird abgesaugt. Ausbeute 1,1 g. Durch Verdampfen des Lösungsmittels kann noch eine weitere Menge Ester gewonnen werden.

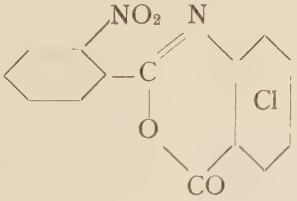
Beim Umkristallisieren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin erhält man durchsichtige glänzende Nadeln vom Schmp. 146°. In Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform sind sie leicht löslich. Durch Erwärmen mit Natronlauge wird der Ester leicht verseift.

Analyse.

0,1798 g Substanz gaben 0,3550 g CO_2 und 0,0534 g H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_5N_2Cl$
C = 53,85 %	53,81 %
H = 3,32	3,29

Anhydrid der Säure A = ? Chlor(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäurelacton.

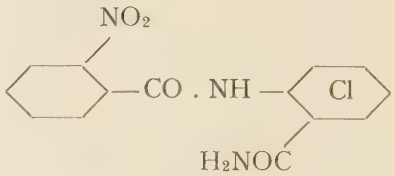


1,8 g Säure A wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang erhitzt. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten ein dicker Brei farbloser, verfilzter Nadeln (1,14 g) aus, die abgesaugt und zur Entfernung anhaftenden Lösungsmittels mit Methylalkohol ausgewaschen werden. Aus dem Filtrat fällt Wasser noch 0,2 g etwas unreinere Substanz aus. Zur Analyse wurde der Körper 3 mal aus Alkohol umkristallisiert. Er wird so in schönen langen farblosen Nadeln vom Schmp. 133° erhalten. Das Lacton ist in der Wärme leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, fast unlöslich in Aether und Ligroin. Gegen kalte Natronlauge ist die Verbindung ganz beständig, erst beim Erwärmen geht sie langsam in Lösung: es erfolgt die Aufspaltung des Lactonringes unter Bildung von ?-chlor-(o-nitrobenzoyl)anthranilsaurem Natron. Infolgedessen eignet sich das Anhydrid vorzüglich zur Identifizierung und Reinigung der Säure. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1406 g Substanz gaben 0,2871 g CO_2 und 0,0329 g H_2O
0.1358 g „ „ 11,4 ccm N bei 19° und 734 mm
0,2137 g „ „ 0,1025 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_4N_2Cl$
C = 55,69 %	55,58 %
H = 2,61	2,34
N = 9,44	9,28
Cl = 11,85	11,73

Amid der Säure A = ? Chlor(o-Nitrobenzoyl)-anthranilsäureamid.



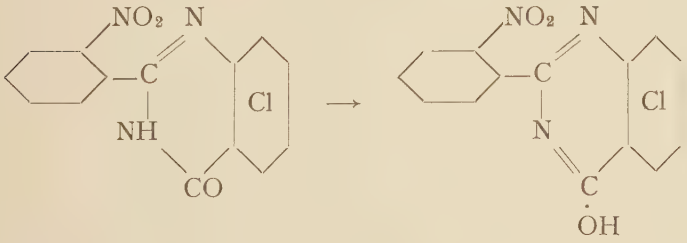
2 g Lacton werden mit alkoholischer Ammoniaklösung erwärmt, dass gerade alles gelöst ist. Nach etwa einstündigem

Erhitzen auf dem Wasserbad lässt man erkalten, wobei sich das Säureamid in keilförmig zugespitzten Prismen abscheidet. Ausbeute quantitativ. Die Verbindung schmilzt nach vorherigem Sintern bei etwa 207°; sie ist in der Wärme mässig leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, reichlich in Eisessig, sehr leicht in Aceton und Essigester. Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1060 g Substanz gaben 0,2039 g CO_2 und 0,0308 g H_2O
0,1594 g „ „ 0,0715 g Ag Cl
0,1486 g „ „ 17,5 ccm N bei 22° und 730 mm

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_3Cl$
C = 52,46 %	52,57 %
H = 3,25	3,13
N = 13,09	13,18
Cl = 11,09	11,08

Imid der Säure A = Imid (Lactam) der ? Chlor-(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäure.



Zur Gewinnung des Imids wurden 1,5 g Säureamid mit etwa 6%iger Natronlauge kurz aufgekocht. Dabei ist nur ganz geringe Ammoniakentwicklung zu beobachten. Es scheidet sich ein gelbes Oel ab, das bei längerem Stehen in der Kälte fest wird und Kristalle abscheidet. Man übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure und kristallisiert die abgeschiedenen gelbweissen Flocken, die zur Hauptsache aus dem Imid bestehen, jedoch geringe Mengen der Säure A enthalten, nach dem Auswaschen und Trocknen aus Essigsäureanhydrid, in

dem die Verbindung mässig löslich ist, um. Dabei wird die Säure A in ihr Anhydrid verwandelt, das in der Mutterlauge vollständig gelöst bleibt. 0,8 g des Rohproduktes brauchten 15 ccm Essigsäureanhydrid zur Lösung. Davon kristallisierten beim Erkalten 0,72 g wieder aus. Durch Wasserzusatz zu der Mutterlauge wurde der Rest, vermengt mit den charakteristischen Nadeln des Lactons der Säure, abgeschieden. Dem einmal umkristallisierten Präparat haftet immer noch ein Stich ins Gelbliche an. Zur weiteren Reinigung kann das Imid aus viel Alkohol, Eisessig oder Aceton umkristallisiert werden. Man erhält es dann in farblosen, derben Kristallen, die unter dem Mikroskop Rhomboeder, ähnlich denen der Kalkspatkristalle, erkennen lassen. Die Löslichkeit in den übrigen organischen Lösungsmitteln ist sehr gering. Die Verbindung schmilzt unscharf bei 263°.

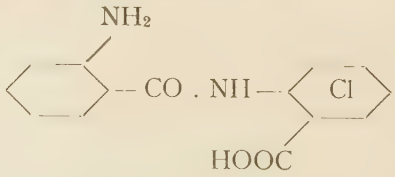
Das Imid ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, langsam löslich dagegen schon in kalter verdünnter Natronlauge; aus dieser Lösung wird es durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Analyse.

0,1055 g Substanz gaben 0,2155 g CO_2 und 0,0262 g H_2O
0,1267 g „ „ 15,6 ccm N bei 20° und 732 mm

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_3N_3Cl$
C = 55,71%	55,70%
H = 2,78	2,65
N = 13,82	13,96

Reduktionsprodukt der Säure A = ? Chlor-(o-Amidobenzoyl)anthranilsäure.



1. 2 g Säure werden in Alkohol heiss gelöst. Man gibt dazu eine Lösung von 8 g Zinnchlorür in wenig Alkohol und

20 ccm alkoholische Salzsäure. Nach 4stündigem Kochen am Rückflusskühler werden etwa $^2/_3$ des Alkohols abdestilliert. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein farbloses Zinndoppelsalz ab, das über Asbest abgesaugt und durch mehrmaliges Auskochen mit wenig conc. Sodalösung zersetzt wird. Aus den alkalischen Auszügen wird durch Uebersättigen mit Essigsäure das Reduktionsprodukt in farblosen Flocken, die aus feinen Nädelchen bestehen, ausgefällt. Ausbeute ca. 80% der Theorie.

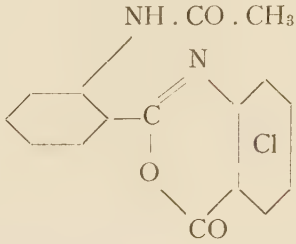
2. Noch bequemer ist die Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak auszuführen: 30 g Ferrosulfat werden in 200 ccm heissem Wasser gelöst und heiss mit Ammoniak gefällt. Zu dieser Suspension von Ferrohydroxyd gibt man eine Lösung von 4 g Säure in 20 ccm conc. Ammoniak und 20 ccm Wasser und erhitzt etwa eine Viertelstunde; dann wird die Lösung von dem Ferrihydroxyd noch heiss abgesaugt und letzteres mit heissem Wasser einige Mal ausgewaschen. Das Filtrat dampft man zusammen mit den Waschwässern auf dem Wasserbad so weit ein, bis sich in der Wärme das schwerlösliche Ammoniumsalz der Amidosäure abzuscheiden beginnt, das man, ohne es zu isolieren, durch Erwärmen mit Essigsäure zersetzt. Durch Umkristallisieren aus 70%igem Alkohol erhält man die Amidosäure in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die etwas lichtempfindlich sind und unscharf bei etwa 232° schm. Sie lösen sich in warmen Mineralsäuren nur schwer und sind unlöslich in verdünnter Essigsäure. Natronlauge dagegen nimmt sie in der Wärme leicht auf; beim Erkalten kristallisiert aus solchen Lösungen das wenig lösliche Natriumsalz in feinen farblosen Nädelchen aus.

Analyse.

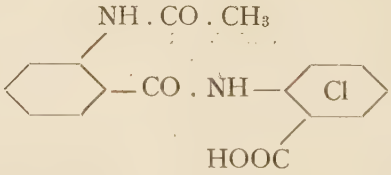
0,1280 g Substanz gaben 0,2705 g CO_2 und 0,0460 g H_2O
0,1275 g „ „ 11,0 ccm N bei 19° und 737 mm
0,2125 g „ „ 0,1048 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$
C = 57,64%	57,82%
H = 4,02	3,78
N = 9,8	9,66
Cl = 12,19	12,20

Acetylverbindung des Amidosäurelactons = ? Chlor-(o-Acetamidobenzoyl)anthranilsäurelactimon.



1 g ganz trockene Amidosäure wurde mit Essigsäureanhydrid bedeckt und eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in feinen farblosen Nadeln aus. Man saugt ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Durch Wasserzusatz zu dem Filtrat kann noch eine geringe Menge der Substanz gewonnen werden. Das Lacton kristallisiert aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin, aus Alkohol oder Eisessig in feinen farblosen Nädelchen, die bei 186—87° schmelzen. Es ist in kaltem Alkali ganz unlöslich, geht aber beim Erwärmen damit unter Sprengung des Lactonringes und Bildung der entsprechenden acetylierten Amidosäure



langsam in Lösung. Dies geht mit Sicherheit aus folgendem Versuch hervor: 0,2020 g Substanz wurden mit 10 ccm einer Kalilauge, die zur Neutralisation 10,95 ccm 1/5 n-Salzsäure verbrauchten, auf dem Wasserbad solange gelinde erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Nach dem Erkalten waren zum Zurücktitrieren 7,84 ccm der 1/5 n-Salzsäure nötig. Dies entspricht einem Verbrauch von 0,0349 g KOH = einem Aequivalent Lauge.

Analyse.

0,1120 g Substanz gaben 0,2506 g CO_2 und 0,0378 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3N_2Cl$
C = 61,03 %	61,04 %
H = 3,78	3,50

Nitrierungsprodukt der Säure A = ? Chlor-? Nitro-(o-Nitrobenzoyl-)anthranilsäure.

Die Säure A wird beim kurzen Erwärmen mit conc. Salpetersäure nicht verändert. Sie löst sich leicht darin auf und kristallisiert beim Erkalten in schönen derben Kristallen wieder aus; erst beim längeren Erhitzen wirkt Salpetersäure ein: 3 g Säure wurden mit 30 ccm conc. Salpetersäure von der Dichte 1,42 unter Anwendung eines Steigrohres drei Stunden lang in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Man giesst noch heiss unter Umrühren in viel Wasser. Die halbfeste Masse wird zur Entfernung der Salpetersäure einige Male mit Wasser ausgekocht, bis sie fest und kristallinisch geworden ist. Nach dem Trocknen wird die Substanz in sehr wenig Eisessig heiss unter Zusatz von Tierkohle gelöst und filtriert. Auf Zusatz des doppelten Volumens Benzol zum Filtrat kristallisiert allmählich der Nitrokörper in feinen, farblosen Nadeln aus. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man die Substanz in durchsichtigen Rhomboedern, die Kristallalkohol zu enthalten scheinen; bereits nach etwa eintägigem Liegen an der Luft werden sie trüb und undurchsichtig. Schmp. unscharf bei 190—95°.

Die Nitroverbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig; schwer in Benzol, Toluol, mässig löslich in Xylol. Aether und Ligroin nehmen sie nur spärlich auf. In Natronlauge löst sich die Substanz farblos und ohne Zersetzung auf.

Analyse.

0,1264 g Substanz gaben 13,25 ccm N bei 17° und 729 mm
0,2178 g „ „ 0,0859 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_7N_3Cl$
N = 11,84 %	11,52 %
Cl = 9,75	9,7

Säure B = ? Chlor(o-Nitrobenzoyl)-anthranilsäure.

Die nach der oben (S. 26) beschriebenen Methode erhaltene Säure B ist schon ziemlich rein. Sie wird durch Kristallisation aus Eisessig in feinen farblosen Nädelchen vom Schmp. 220° erhalten.

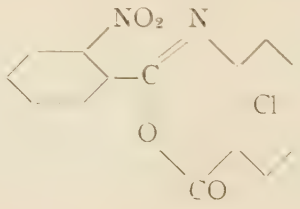
Die Substanz ist in Aether und Ligroin fast unlöslich, spärlich löslich in Wasser, mässig in Benzol, Toluol und Chloroform; in Aceton und Alkohol dagegen löst sie sich schon in der Kälte leicht auf. Die Analysen lieferten folgende Werte:

0,0933 g Substanz gaben 0,1799 g CO_2 und 0,0244 g H_2O
0,1227 g „ „ 9,65 ccm N bei 21° und 740 mm
0,2181 g „ „ 0,0984 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_9O_5N_2Cl$
C = 52,58 %	52,42 %
H = 2,92	2,80
N = 8,9	8,74
Cl = 11,16	11,00

Die Titration der Substanz wurde in alkoholischer Lösung mit Phenolphtalein als Indikator vorgenommen. 0,1853 g Substanz in 15 ccm Alkohol gelöst. verbrauchten 10,80 ccm KOH (1 ccm enthält 0,0021 g K). Gefunden: 11,0 % K. Berechnet für $C_{14}H_8O_5N_2Cl$ K : 10,92 % K. Dies entspricht einem Molekulargewicht von 318, während sich für die Chor(o-Nitrobenzoyl)-anthranilsäure, $C_{14}H_9O_5N_2Cl$, das Molekulargewicht zu 320,53 berechnet. Auch hier war, wie bei der isomeren Säure A der Umschlag nicht ganz scharf, doch innerhalb etwa 0,2 ccm zu erkennen.

Anhydrid der Säure B = ? Chlor(o-Nitrobenzoyl)anthranilsäurelactimon.



Die Darstellung des Anhydrids erfolgte genau wie bei der Säure A mittels Essigsäureanhydrid. Beim Abkühlen scheidet sich das Lacton in zu Drusen vereinigten Nadeln ab (1,7 g aus 2 g Ausgangsmaterial). Durch Umkristallisieren aus ziemlich viel Alkohol erhält man schöne, farblose Nädelchen, die bei 183—184° schmelzen.

Das Lacton lässt sich aus Benzol, Eisessig oder viel Alkohol umkristallisieren; es ist unlöslich in Aether und Ligroin, schon in der Kälte reichlich löslich in Chloroform und wird in noch grösseren Mengen von Aceton aufgenommen. Gegen kalte Natronlauge ist die Verbindung beständig, beim Erwärmen erfolgt langsam Lösung unter Bildung von ? chlor(o-nitrobenzoyl)-anthranilsaurem Natron. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

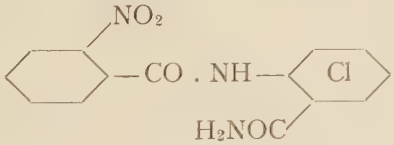
0,1632 g Substanz gaben 0,3334 g CO_2 und 0,0352 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_4N_2Cl$
C = 55,7 %	55,62 %
H = 2,41	2,35

Bildung des Lactons beim blossen Erhitzen von Säure B.

5 g Säure wurden im Kölbchen im Paraffinbad erhitzt. Von 195° an beginnt die Masse zusammenzusintern. Zwischen 205° und 220° beginnt die Entwicklung von Wasserdampf. Die erkaltete Schmelze wurde in Essigester aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um unveränderte Säure zu entfernen. Nach dem Verdampfen des Essigesters bleibt ein schwach gelb gefärbter Körper zurück, der aus Toluol umkristallisiert, den Schmp. 182—83° hatte. Die Identität der Verbindung mit dem Lacton der Säure wurde durch eine Mischprobe nachgewiesen.

Amid der Säure B = ? Chlor(o-Nitrobenzoyl)-anthranilsäureamid.



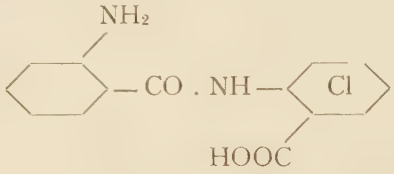
0,5 g Lacton wurden mit der zur Lösung gerade nötigen Menge alkoholischem Ammoniak eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Säureamid in feinen Nädelchen aus, die einen Stich ins Gelbliche haben. Die Verbindung schmilzt bei 240—41° unter Gasentwicklung.

Analyse.

0,1476 g Substanz gaben 17,5 ccm N bei 20° und 730 mm

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_3Cl$
N = 13,27 %	13,18 %

Reduktionsprodukt der Säure B = ? Chlor-(o-Amidobenzoyl)anthranilsäure.



4 g Säure B werden in Natronlauge heiss gelöst und in eine Lösung von 32 g Ferrosulfat in 200 ccm Wasser eingetragen. Die Lösung, die immer alkalisch sein muss, wird eine Stunde auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken erwärmt. Man saugt hierauf das Ferrihydroxyd ab und wäscht es auf dem Filter einige Male mit heissem Wasser nach. Die vereinigten Filtrate wurden bis auf das halbe Volumen auf dem Wasserbad eingedampft und die Amidosäure mit Essigsäure ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man die Säure in sehr langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 225°. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1350 g Substanz gaben 0,2880 g CO_2 und 0,0472 g H_2O

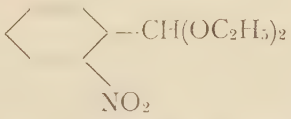
Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$
C = 58,18 %	57,84 %
H = 3,91	3,78

Ueber die Einwirkung von Natrium-aethylat auf o-Nitrobenzalchlorid.

Allgemeiner Teil.

Durch die Darstellung des α,α'-Dichlor-2,2'-dinitrobenzyl-aethers gelangte ich in den Besitz einer grösseren Menge von o-Nitrobenzalchlorid, das ich in o-Nitrobenzaldehyd zurück-verwandeln wollte.

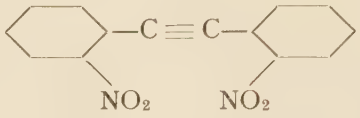
Die verschiedenen, bisher zur Ueberführung von Benzal-chloriden in die zugehörigen Aldehyde benützten Methoden führen hier aber entweder garnicht oder nur in sehr unvoll-ständiger Weise zum Ziel. So liefert z. B. die Behandlung mit conc. Schwefelsäure, die beim m- und p-Nitrobenzalchlorid in recht glatter Weise verläuft, bei der o-Verbindung nur Ausbeuten von 40% . Bei dem Versuch, das o-Nitrobenzal-chlorid zunächst durch alkoholische Lösungen von Alkali in das Acetal



überzuführen, zeigte sich, dass die Wirkung von Methyl- und Aethylalkohol eine prinzipiell ganz verschiedene ist. Im ersteren Falle verläuft die Reaktion der Hauptsache nach in der er-warteten Weise, wenngleich auch hier die Ausbeute in Folge der Bildung von viel harziger Substanz unbefriedigend ist. Arbeitet man dagegen in aethylalkoholischer oder auch amyl-

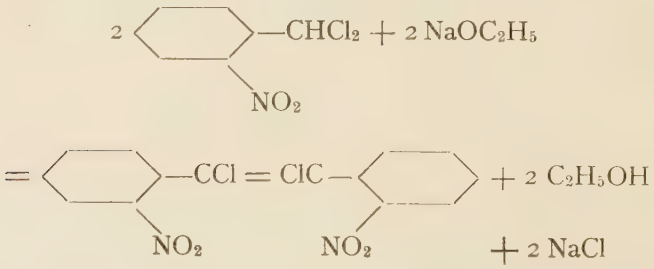
alkoholischer Lösung, so tritt die Acetalbildung sehr zurück und das Hauptprodukt der Reaktion ist, wenn man von den auch in diesem Fall in reichlichem Masse entstehenden undefinierbaren Schmieren absieht, ein aus Eisessig in schönen goldgelben Nadeln kristallisierender Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4N_2$.

Um hier das Resultat seiner näheren Untersuchung vorweg zu nehmen: Sowohl durch das Verhalten bei der Oxydation, wie bei der Reduktion ist die Substanz als o-Dinitroderivat des Tolans

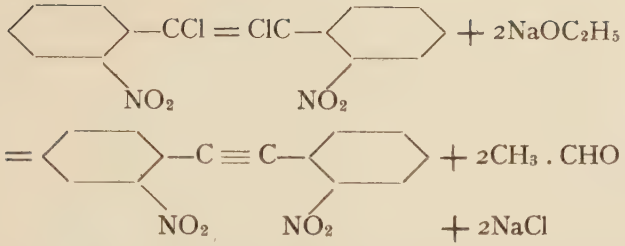


erkannt worden, ein Resultat, das dann durch eine anderweitige durchsichtige Synthese bestätigt werden konnte.

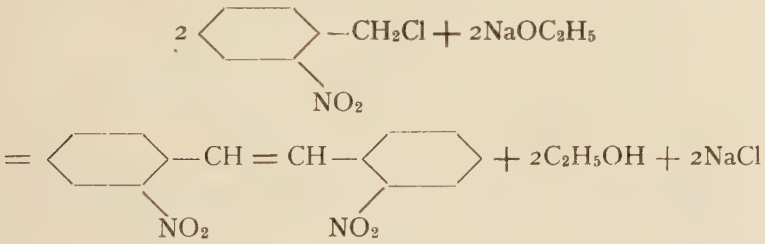
Was nun den Mechanismus der Reaktion anlangt, so möchte ich annehmen, dass sie in zwei Phasen verläuft, wenngleich es mir nicht gelungen ist, irgend ein Reaktionszwischenprodukt zu fassen. Zunächst wird wohl durch das Alkali aus zwei Molekülen o-Nitrobenzalchlorid Chlorwasserstoff abgespalten und so unter Verknüpfung der beiden Reste o-Dinitro-α,α'-dichlortolan gebildet



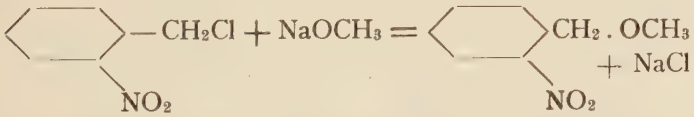
Dieses ist aber offenbar auch bei gewöhnlicher Temperatur gegen Natriumalkoholatlösung unbeständig und wird davon zu o-Dinitrotolan nach der Gleichung:



reduziert. Für den ersten Teil der Reaktion kann als überzeugende Analogie das Verhalten von o- und p-Nitrobenzylchlorid gegen Alkoholat angeführt werden: auch hier wird durch äthyl- und amylalkoholische Lösungen Chlorwasserstoff unter Bildung von o- und p-Nitrostilben abgespalten,



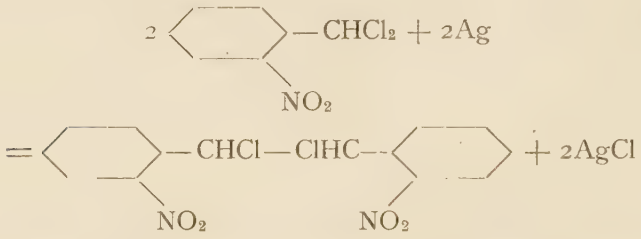
während bei Anwendung von Methylalkohol in ganz „normaler" Weise die entsprechenden Methylbenzyläther entstehen. [1])



Als Analogon zu dem Uebergang des als Zwischenprodukt vermuteten o-Dinitrotolandichlorids zu o-Dinitrotolan wäre dagegen zu nennen die Chlorabspaltung aus Tolandichlorid [2]), die auch durch Alkoholat bewirkt wird. Sie erfolgt allerdings erst bei 180°, während meine Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, was wohl dem Einfluss der negativen Nitrogruppen zuzuschreiben ist.

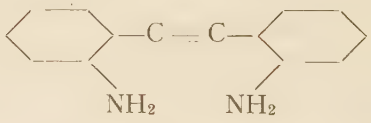
1) Ann. d. Chemie 305, 108.
2) Hell, Handwörterbuch VI, 1353.

Es liegt umso näher, diesen Einfluss in einer Auflockerung der Chloratome zu suchen, als auch bekanntlich aromatisch gebundenes Chlor durch das Vorhandensein von Nitrogruppen am selben Benzolkern in entsprechender Stellung eine nahezu aliphatische Beweglichkeit erlangt. Ich kann aber doch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass bei anderen Versuchen von einer solchen Wirkung der Nitrogruppe auf das Chlor des o-Nitrobenzalchlorids nichts zu bemerken war. Vielmehr erwies es sich bei allen meinen Bemühungen, es durch molekulares Silber im Sinne der Gleichung



abzuspalten, als recht widerspenstig und demnach ausserordentlich fest gebunden.

Bei der Reduktion meines Körpers mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure in der Kälte erhält man das o,o'-Diamidotolan.

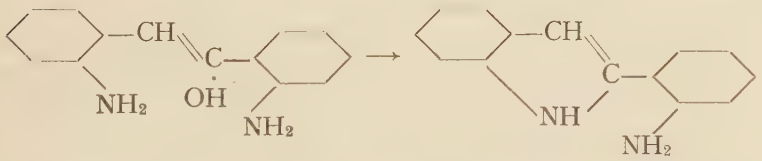


Es ist charakterisiert durch ein schwerlösliches Chlorhydrat $HCl \,.\, H_2NC_6H_4C \vdots C_6H_4NH_2HCl$, das, wie durch Titration festgestellt wurde, zwei Aequivalente Salzsäure enthält. Zur Reinigung der Base eignet sich ferner sehr gut das in prächtigen gelben Nadeln kristallisierende Pikrat vom Schmp. 143°.

Ein auf den ersten Blick vielleicht überraschendes Resultat hat der Versuch ergeben, durch energischere Einwirkung von Reduktionsmitteln in stark saurer Lösung an die dreifache Bindung Wasserstoff anzulagern. Es resultierte dabei eine mit

dem Ausgangsmaterial isomere Verbindung, die durch ein dunkelrotes Pikrat vom Schmp. 187° charakterisiert ist. Demnach war keine Addition von Wasserstoff, sondern eine Umlagerung eingetreten, die, wie die weitere Untersuchung ergab, durch die konzentrierte Säure veranlasst war. Am besten bewirkt man sie durch kurzes Erhitzen des Diamidotolans mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Ueber die Konstitution der neuen Base und ihre Bildung erhält man wohl am ehesten Klarheit, wenn man sich erinnert, dass konzentrierte Säuren sowohl eine Aufnahme wie eine Abspaltung von Wasser bewirken können. Auch im vorliegenden Falle dürfte zunächst Diamidotolan unter Anlagerung eines Moleküls Wasser in o,o'-Diamidodesoxybenzoin

übergehen, dessen Enolform unter den obwaltenden Bedingungen sogleich wieder Wasser im Sinne der nachstehenden Formulierung verliert.

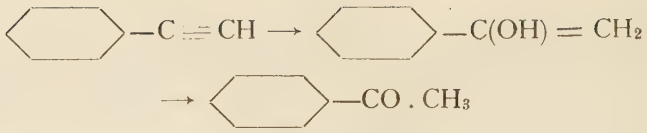


Ich nehme umso weniger Anstand dementsprechend das Umlagerungsprodukt des Diamidotolans für α-(o-Aminophenyl)indol anzusprechen, als sich diese Erklärung durch eine ganze Reihe von Analogien für beide Reaktionsphasen stützen lässt.

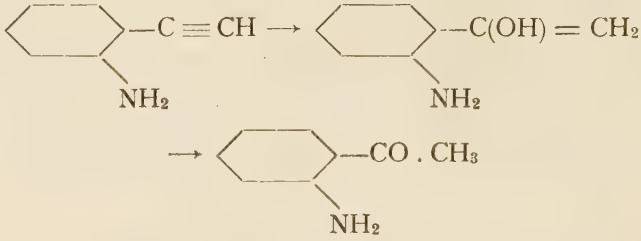
So gibt wie C. Friedel und M. Bahlson [1]) berichten, Phenylacetylen bei der Behandlung mit wasserhaltiger conc. Schwefelsäure Acetophenon.

---

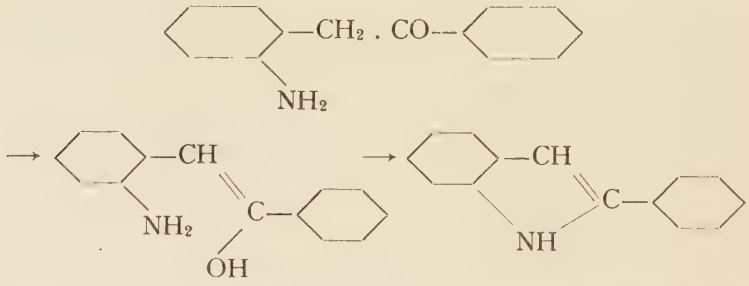
1) Ber. 14, 364 (1881).



Auf dieselbe Weise entsteht nach A. Baeyer [1]) aus o-Aminophenylacetylen unter Wasseraufnahme o-Aminoacetophenon.



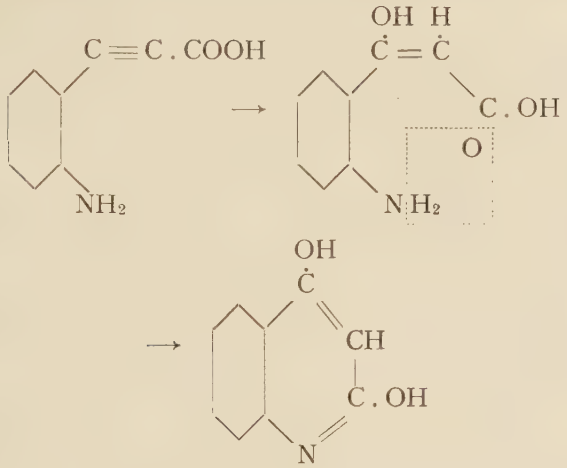
Andererseits bildet sich bei der Reduktion von o-Nitrodesoxybenzoin statt des zu erwartenden o-Amidodesoxybenzoin durch Wasserabspaltung aus diesem α-Phenylindol. [2])



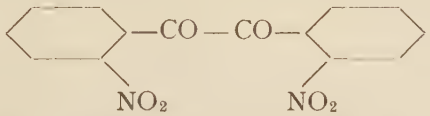
Als weiterer Analogiefall könnte noch herangezogen werden die o-Amidophenylpropiolsäure, die nach Baeyer beim kurzen Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 145° in γ-Oxycarbostyril [3]) übergeht. Auch dieser Vorgang ist so zu deuten, dass zunächst an der dreifachen Bindung Wasser aufgenommen und dann wieder an anderer Stelle des Moleküls unter Ring-

1) Ber. 15, 2147 (1882).
2) Pictet, Ber. 19, 1065 (1886).
3) Ber. 15, 2147 (1882).

schluss abgespalten wird, wie das nachstehende Schema veranschaulicht:



Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig ergibt o-Dinitrotolan einen in schönen zitrongelben Prismen kristallisierenden Körper vom Schmp. 207°, den ich für o,o'-Dinitrobenzil

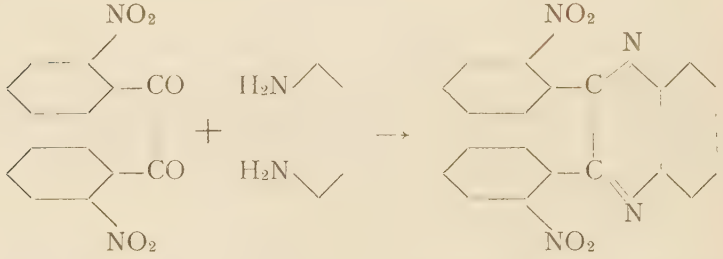


anspreche. Seine Eigenschaften stehen allerdings in erheblichem Widerspruch mit Mitteilungen, die vor einiger Zeit Popovici[1]) gemacht hat. Er berichtet, dass ihm die Darstellung des o-Dinitrobenzoins aus o-Nitrobenzaldehyd mittels Cyankali gelungen sei und will daraus durch Oxydation o,o'-Dinitrobenzil als eine in farblosen Stäbchen vom Schmp. 151° kristallisierende Substanz erhalten haben. Gegenüber dem lebhaften Zweifel, den Ekecrantz und Ahlqvist[2]) über die Richtigkeit dieser Angaben geäussert haben, glaubt Popovici seine Behauptung aufrecht erhalten zu können. Es soll hier

1) Ber. 40, 2562 (1907).
2) Ber. 41, 878 (1908).

ganz davon abgesehen werden, ob die Benzoinkondensation beim o-Nitrobenzaldehyd durchführbar ist oder nicht. Auf keinen Fall kann aber Popovici's farbloses Oxydationsprodukt vom Schmp. 151°, in dem Ekecrantz und Ahlqvist o-Nitrobenzoesäure vermuten, o-Dinitrobenzil sein, da 1,2-Diketone (Benzil, Diacetyl) samt und sonders gelbgefärbte Verbindungen sind. [1]) Dagegen erscheint mir eine Identität meines o-Dinitrobenzils mit einem von G o l u b e w [2]) unter dem Namen Isodinitrobenzil beschriebenen Körper nicht ausgeschlossen, eine Vermutung, die ich indes nicht weiter verfolgt habe.

Wenn meine Verbindung die typischen Reaktionen für 1,2-Diketone nicht lieferte, sich z. B. nicht mit o-Phenylendiamin zu einem Chinoxalinderivat kondensieren liess,



so mag das wohl mit schwerer sterischer Hinderung, hervorgerufen durch die beiden Nitrogruppen in Orthostellung hinreichend erklärt sein. Sind doch zahlreiche Fälle bekannt, in denen die an sich sehr reaktionsfähigen Karbonylgruppen durch die Nachbarschaft von Orthosubstituenten unfähig werden, in der ihnen eigentümlichen Weise zu reagieren. So sei, um nur ein Beispiel anzuführen, auf das Ausbleiben der Oximbildung bei o-substituierten Chinonen verwiesen.

Nach einer Angabe im Kekule'schen Lehrbuch der Chemie soll Benzil aus Benzoylchlorid und metallischem Natrium zu

1) Kurz nach Niederschrift dieser Arbeit erschien eine neue Abhandlung von Ekecrantz und Ahlqvist Ber. 44, 2606 (1910) über diesen Gegenstand. Davon ist hier nur von Interesse, dass auch die genannten Autoren betonen, o-Dinitrobenzil müsse gefärbt sein.

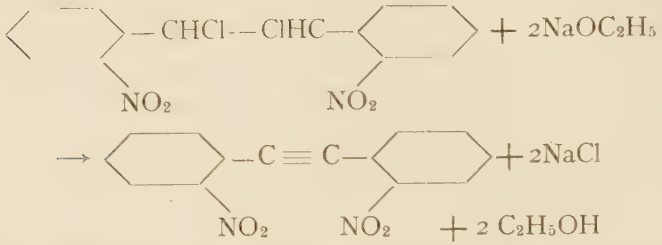
2) l. c. 13,29.

erhalten sein; näheres ist indes m. W. darüber nicht bekannt. Der Versuch, auf analoge Weise aus o-Nitrobenzoylchlorid zu o-Dinitrobenzil zu gelangen, hat sich jedenfalls als undurchführbar erwiesen.

Das vorstehend beschriebene Verhalten der aus o-Nitrobenzalchlorid und Alkoholatlösung erhaltenen Substanz bei der Reduktion und Oxydation steht wohl mit ihrer Auffassung als Dinitrotolan in gutem Einklang. Immerhin erschien es mir wünschenswert, noch einen weiteren Beweis dafür durch eine zweite Synthese zu erbringen. Es war zu erwarten, dass o-Dinitrodihalogenstilbene bei Behandlung mit alkoholischem Kali leicht in o-Dinitrotolan übergehen würden, zumal J. Wislicenus und Gill [1]) auf analoge Weise vom o,o'-Dichlorstilbendichlorid zum o,o'-Dichlortolan gelangt waren. Es hat sich auch diese Erwartung bestätigt; einige Schwierigkeit bereitete nur die Gewinnung des Ausgangsmaterials zu der Synthese. Ein o,o'-Dinitrodibromstilben wird zwar von Bischoff [2]) beschrieben, der es durch Addition von Brom an o-Dinitrostilben erhalten haben will. So sehr ich mich aber auch bemühte, seine Darstellungsvorschrift aufs Genaueste zu befolgen, so gelang es mir doch nicht, diese Anlagerung zu bewerkstelligen. Die Additionsfähigkeit von doppelten Bindungen wird eben, wie Elbs und Bauer [3]) beim p-Dinitrostilben oder Biltz [4]) beim Tetraphenylaethylen erfahren mussten, durch benachbarte stark negative Reste auf ein Minimum herabgedrückt. Es ist aber auch bekannt, dass sich dieser Mangel häufig nur gegenüber Addenden mit grossem Atomgewicht geltend macht. Deshalb versuchte ich es mit der Einwirkung von Chlor auf o-Dinitrostilben und erzielte so den gewünschten Erfolg: ich erhielt ohne Schwierigkeit ein durchaus beständiges schön kristallisiertes Chloradditionsprodukt, das

1) Ber. 26, 649 (1893).
2) Ber. 21, 2075 (1888).
3) J. pr. Chem. 34, 343.
4) Ann. d. Chem. 2966, 231. (1897).

bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali das erwartete o-Dinitrotolan



lieferte. Es erwies sich auf den ersten Blick als identisch mit der aus o-Nitrobenzalchlorid und Alkoholatlösung, erhaltenen Verbindung.

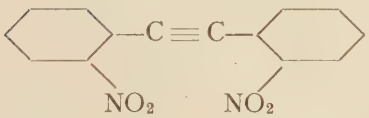
---

p-Nitrobenzalchlorid verhält sich gegenüber alkoholischem Alkali, soweit die äusseren Erscheinungen in Betracht kommen, ganz ähnlich der o-Verbindung. Ich möchte deshalb auch hier einen ganz analogen Reaktionsverlauf vermuten. Doch musste ich mir eine Untersuchung darüber schon aus dem Grunde versagen, weil durch eine im Januar 1908 mit Herrn Professor Thiele in Strassburg getroffenen Vereinbarung die Untersuchung dieses Falles ihm, bezw. einem seiner Mitarbeiter vorbehalten bleiben sollte.

m-Nitrobenzalchlorid reagiert mit aethylalkoholischem Alkali der Hauptsache nach in ganz normaler Weise unter Bildung von m-Nitrobenzaldehyddiaethylacetal. Als Nebenprodukte der Reaktion treten indessen zwei weitere Körper auf, von denen bis jetzt nur der in geringerer Menge entstehende fest erhalten worden ist. Beide Verbindungen liefern beim Erwärmen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure gut kristallisierende bromhaltige Derivate, aus denen das Halogen leicht wieder zu entfernen ist. Die nähere Untersuchung der Verbindungen steht noch aus, doch liessen die wenigen Vorversuche, die ich damit angestellt habe, mit Sicherheit erkennen, dass in keiner der beiden ein Tolanderivat vorliegt.

Experimenteller Teil.

o-Dinitrotolan.



25 g o-Nitrobenzalchlorid werden unter guter Kühlung mit einer Kältemischung in eine Natriumalkoholatlösung (bereitet aus 6 g Natrium in 120 ccm Alkohol) in mehreren Portionen eingetragen. Allmählich beginnt sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Dinitrotolan, mit Kochsalz gemischt, abzuscheiden. Kühlt man nicht sorgfältig, so geht, besonders bei Verarbeitung grösserer Mengen, die Reaktion oft mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich. Kleinere Quantitäten (bis zu 10 g) können dagegen ohne besondere Kühlung gefahrlos verarbeitet werden. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, lässt man noch etwa 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Zur Entfernung des Kochsalzes kocht man mit Wasser aus. Die Ausbeute an Dinitrotolan beträgt etwa 6 g. Durch Umlösen aus Eisessig erhält man es in prächtigen glänzenden goldgelben Nadeln vom Schmp. 189—190°, die sich beim Liegen am Licht schwärzen.

Aus den tief dunkelbraungefärbten Filtraten konnten nur geringe Mengen von o-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal und unverbrauchtes o-Nitrobenzalchlorid isoliert werden. Was sonst noch darin gelöst war, stellte ein schwarzbraunes schmieriges, grösstenteils in Alkali lösliches Harz dar. Es sei noch be-

merkt, dass meine Versuche, die Ausbeuten durch Abänderung der Versuchsbedingungen, wie Anwendung grösserer Mengen Natrium oder durch Variation der Konzentration- und Temperaturverhältnisse zu verbessern, ohne Erfolg gewesen sind.

Von den üblichen organischen Lösungsmitteln nehmen das o-Dinitrotolan am reichlichsten warmer Eisessig und aromatische Kohlenwasserstoffe auf, weniger dagegen Aceton, Essigester und Chloroform, sehr schwer Alkohol. Aus allen Lösungsmitteln scheidet sich die Substanz in goldgelben Nadeln ab.

Analyse.

0,1206 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 20° und 733 mm
0,1208 g „ „ 0,2774 g CO_2 und 0,0328 g H_2O

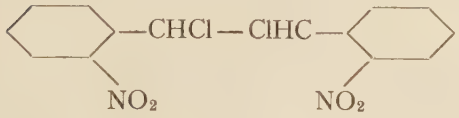
Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_4N_2$
C = 62,63 %	62,65 %
H = 3,03	3,01
N = 10,42	10,47

Molekulargewichtsbestimmung: 0,3042 g Substanz, gelöst in 18,2 g Naphtalin, gaben eine Depression von 0,427°. M = 273, Ber. = 268.

Die bei der Einwirkung von Natriummethylat auf o-Nitrobenzalchlorid entstehende Quantität o-Dinitrotolan war ganz unbedeutend. Als ich 9,2 g Natrium (das Doppelte des theoretisch Nötigen) in der 12fachen Gewichtsmenge Methylalkohol löste, und mit einer methylalkoholischen Lösung von 20,6 g o-Nitrobenzalchlorid (1 : 1) vereinigte, trat eine erhebliche Kochsalzabscheidung bei Zimmertemperatur gar nicht ein. Es wurde deshalb drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die dadurch erzielte Abscheidung (10,9 g) erwies sich in der Hauptsache als Kochsalz und enthielt nur 0,1 g Dinitrotolan. Das Filtrat davon enthielt wieder bedeutende Mengen Harze. Isoliert wurden ferner daraus weitere 0,6 g o-Dinitrotolan und 5,9 g o-Nitrobenzaldehyddimethylacetal, das durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure in den leicht indentifizierbaren o-Nitrobenzaldehyd verwandelt wurde.

Darstellung von o-Dinitrotolan aus o-Dinitrostilben.

o-Dinitrostilbendichlorid.



Eine warm bereitete Lösung von 2 g o-Dinitrostilben in 20 g Eisessig wird rasch abgekühlt, damit sich die Substanz in fein verteiltem Zustand wieder abscheidet. Man leitet dann in diese Suspension bei Zimmertemperatur trockenes Chlorgas bis zur Sättigung ein und lässt gut verschlossen im Sonnenlicht stehen, bis die feinen Nädelchen des Dinitrostilbens sich in die dicken, derben Prismen des Dinitrostilbendichlorids verwandelt haben. Je nach der in Arbeit genommenen Menge und der Beleuchtung erfordert die Chloraddition 2—4 Tage. Häufiges Umschütteln beschleunigt sie. Man saugt sodann das abgeschiedene Chlorid (1,9 g) ab. Weitere 0,2 g Substanz lassen sich aus dem Filtrat gewinnen, nachdem man das Chlor durch Schütteln mit Quecksilber entfernt hat. Zum Umkristallisieren eignen sich am besten Aceton, Chloroform, Toluol oder ein Gemenge von Benzol und Ligroin. Alkohol löst mässig, Ligroin und Aether fast garnicht. Schmelzpunkt 153°. Die Analysen gaben folgende Resultate:

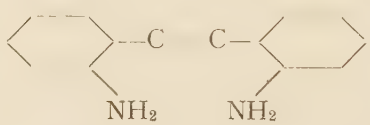
0,1517 g Substanz gaben 0,2745 g CO_2 und 0,0432 g H_2O
0,1476 g „ „ 11,0 ccm N bei 21° und 730 mm
0,1746 g „ „ 0,1485 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$
C = 49,35 %	49,26 %
H = 3,19	2,95
N = 8,31	8,23
Cl = 21,03	20,79

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus o-Dinitrostilbendichlorid.

1 g feingepulvertes Dinitrostilbendichlorid wird mit einer aus 0,8 g metallischem Natrium und 40 ccm Alkohol dargestellten Natriumaethylatlösung 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgeschiedene Gemenge von Kochsalz und Dinitrotolan wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Wasser ausgekocht. Aus Eisessig umkristallisiert bildet der wasserunlösliche Rückstand gelbe Nadeln vom Schmp. 189°. Seine Identität mit der aus o-Nitrobenzalchlorid gewonnenen Substanz wurde durch eine Mischprobe nachgewiesen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Das Verfahren würde sich gut zur Darstellung grösserer Mengen von o-Dinitrotolan eignen, wenn das o-Dinitrostilben leichter zugänglich wäre. Meist gibt aber seine Darstellung aus o-Nitrobenzylchlorid nur bescheidene Ausbeuten.

o-Diamidotolan.



5,36 g o-Dinitrotolan werden mit 50 ccm alkolischer Salzsäure übergossen. Man gibt dazu eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm alkoholischer Salzsäure. Unter geringer Wärmeentwicklung tritt die Reduktion ein. Man lässt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und kühlt erst vor der Weiterverarbeitung stark ab. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird über Asbest scharf abgesaugt und in heissem Wasser gelöst. Aus der von etwas unangegriffenem Dinitrotolan (0,7 g) abfiltrierten Lösung wird durch Uebersättigen mit Natronlauge das Diamidotolan abgeschieden. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man es in goldgelben glänzenden Blättern, die sich durch Tierkohle nicht entfärben lassen. Dagegen gelingt die vollständige Reinigung der Base leicht durch Verwandlung in das Pikrat. Zu

diesem Zweck löst man sie in möglicht wenig 5%iger Pikrinsäurelösung heiss auf. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in feinen langen, schwefelgelben Nadeln ab, die bei etwa 143° schmelzen. Zur weiteren Reinigung kann es aus Alkohol umkristallisiert werden. Bei der Zersetzung des Pikrats mit Ammoniak gewinnt man die Base in vollständig farblosen stark blau fluorescierenden Blättern vom Schmp. 155°.

o-Diamidotolan lässt sich aus Benzol, Alkohol, Essigester umkristallisieren. In Aceton und Chloroform ist es leicht löslich in der Kälte, Aether löst reichlich, Ligroin spärlich. Die Lösung der Base in Aceton, Essigester und Benzol weist dieselbe schöne blaue Fluorescenz auf, wie die feste, völlig gereinigte Substanz.

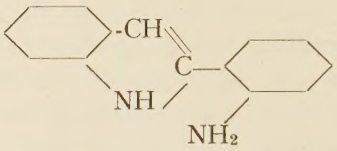
Analyse:

0,1371 g Substanz gaben 0,4060 g CO_2 und 0,0691 g H_2O
0,245 g „ „ 29,9 ccm N bei 18° und 711 mm

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$
C = 80,76%	80,73%
H = 5,62	5,81
N = 13,4	13,46

Um das Chlorhydrat der Base zu gewinnen, löst man 1 g Substanz in 10 ccm 5%iger Salzsäure und 15 ccm Wasser. Nach dem Filtrieren setzt man heiss etwa 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Beim Erkalten kristallisiert das Chlorhydrat in ziemlich grossen Würfeln aus. Der Körper schmilzt bei 227° unter Gasentwicklung. 0,1156 g im Exsiccator neben Schwefelsäure und Kali getrockneter Substanz wurden in 50 ccm 50%igem Alkohol gelöst und in Gegenwart von Phenolphtalein als Indikator titriert. Es wurden verbraucht 15,18 ccm KOH (1 ccm = 0,00304 g KOH) oder 0,0461 g KOH, die 0,030 g HCl äquivalent sind. Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$: 0,030 g HCl. Auch das Sulfat der Base ist durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Die Acetylverbindung erhält man beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid; sie schmilzt bei 240—41°.

α-(o-Aminophenyl)indol.



Man erwärmt einen Teil Diamidotolan mit vier Teilen konzentrierter Schwefelsäure im siedenden Wasserbad eine Viertelstunde lang. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung fluoresciert intensiv blau. Dies wird wohl wahrscheinlich durch eine Verunreinigung (Diamidotolan?) veranlasst, da sich die gereinigte Substanz völlig farblos in Aether löst. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird die zurückbleibende Masse zunächst in etwa 5%iger heisser Pikrinsäure aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sich das in derben dunkelroten Prismen kristallisierende, in kaltem Wasser wenig lösliche Pikrat ab, das zur weiteren Reinigung aus Eisessig umgelöst wird. Durch Erwärmen mit Ammoniak wird daraus die Base rein erhalten. Zum Umkristallisieren eignet sich Alkohol und Benzol, weniger hochsiedendes Ligroin, da die Substanz darin auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Aceton, Eisessig und Chloroform aber nehmen sie leicht auf, Aether mässig, Ligroin fast gar nicht. Aus allen Lösungsmitteln erhält man sie in tafeligen, abgeschrägten Prismen, vom Schmp. 153,5°.

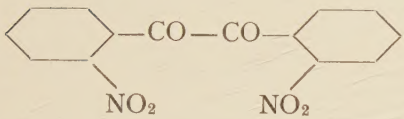
Analyse.

0,1696 g Substanz gaben 0,5014 g CO_2 und und 0,0881 H_2O
0,1035 g „ „ 0,3076 g CO_2 und 0,0550 g H_2O

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$
C = 80,63%;	81,07	80,73
H = 5,81 ;	5,94	5,81

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1560 g Substanz, gelöst in 10 g Naphtalin, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,535°. Molekulargewicht = 201, berechnet 208.

o-Dinitrobenzil.



Man löst 5 g o-Dinitrotolan in 100 ccm siedendem Eisessig auf und lässt dazu durch einen Tropftrichter allmählich eine Lösung von 15 g Chromsäureanhydrid in 6 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig einfliessen. Nach zweistündigem Kochen destilliert man dann etwa 60 ccm Eisessig ab. Beim Erkalten scheidet sich das o-Dinitrobenzil in gelbgefärbten Prismen (Ausbeute: 3,7 g) aus. Durch Verdünnen der Eisessigmutterlauge mit Wasser werden noch ca. 0,5 g derselben Substanz gewonnen. Das zur Analyse verwendete Material wurde durch zweimaliges Umlösen aus Toluol gereinigt. Man erhält so zitronengelbe derbe Prismen, die scharf bei 207—208° schmelzen.

o-Dinitrobenzil ist sehr schwer löslich in Ligroin und Aether, wenig in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester und Benzol, reichlicher in Toluol und Xylol.

Analyse.

0,2297 g Substanz gaben 0,4740 g CO_2 und 0,0542 g H_2O
0,2083 g „ „ 18,2 ccm N bei 23° und 706 mm

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_2Br_2$
C = 56,28 %	55,98 %
H = 2,64	2,66
N = 9,37	9,34

Berichtigung:
S. 31, 15 Zeilen v. o. lies: Schmp. 166° statt 146°.